N° d'ordre : 183

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Patrick HANUSSE

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude des structures dissipatives chimiques

Soutenue le 12 janvier 1973, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT Membre correspondant de l'Institut, Professeur . *Président.*

M. A. MARCHAND Professeur ..... } *Examinateurs.*

M. Y. HAUGAZEAU Professeur ..... }

— 1973 —

N° d'ordre : 183

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Patrick HANUSSE

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude des structures dissipatives chimiques

Soutenue le 12 janvier 1973, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT Membre correspondant de l'Institut, Professeur . *Président.*

M. A. MARCHAND Professeur ..... } *Examinateurs.*

M. Y. HAUGAZEAU Professeur ..... }

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0017

AVANT - PROPOS

Monsieur le Professeur A. PACAULT a dirigé ce travail et guidé nos premiers pas de chercheur ; nous lui témoignons ici notre profonde reconnaissance et notre respectueuse admiration.

Nous remercions Monsieur le Professeur M. DESTRIAU qui a bien voulu mettre à notre disposition un poste de Stagiaire de Recherche.

Monsieur le Professeur A. MARCHAND et Monsieur le Professeur Y. HAUGAZEAU Directeur du centre de calcul de l'Université, ont bien voulu juger ce travail ; qu'ils soient assurés de notre sincère gratitude.

Nous remercions également tous ceux qui à des titres divers nous ont aidé, et plus particulièrement M. SANCHEZ, responsable de l'ordinateur, ainsi que Madame CAZAUX et Monsieur MOINEAU, pour la réalisation de ce mémoire.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES STRUCTURES

DISSIPATIVES CHIMIQUES

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE 3

INTRODUCTION A L'ETUDE DES SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES 9

I - Introduction 9

II - Application de la thermodynamique au système considéré 10

III - Introduction d'une loi cinétique 13

IV - Modèles de systèmes dissipatifs chimiques 15

ETUDE DES EQUATIONS CINETIQUES 21

I - Introduction 21

II - Le cycle limite 22

III - La méthode des modes normaux 27

IV - Systèmes homogènes 29

. Résultats généraux 29

. Systèmes à une espèce intermédiaire 31

. Systèmes à deux espèces intermédiaires 32

. Systèmes à trois espèces intermédiaires 35

. Conclusion 38

V - Systèmes inhomogènes 39

. Résultats généraux 40

. Systèmes à une espèce intermédiaire 41

. Systèmes à deux espèces intermédiaires 41

. Systèmes à trois espèces intermédiaires 41

VI - Conclusion 42

UTILISATION D'UN ORDINATEUR DIGITAL DANS L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES - SIMULATION DES SYSTEMES CHIMIQUES 43

I - Introduction 43

II - Analyse des travaux antérieurs 45

III - Présentation d'un modèle de simulation 47

III-1 - Evolution du système dans le temps 47

III-2 - Evolution du système dans l'espace 53

III-3 - Conclusion. 55

APPLICATIONS DE LA METHODE DE SIMULATION 57
I - Utilisation du programme - Performances 58
A)Description des entrées 58
B) Précision et bruit 60
C) Temps de calcul 61
D) Limites de capacités 62
II - Application à la cinétique formelle - Modèle de LOTKA. 62
III - Application à la diffusion 73
IV - Etude d'un système dissipatif conduisant à un cycle limite 78
V - Application à l'étude d'un système à états stationnaires multiples 87

CONCLUSION 91
APPENDICES 93
BIBLIOGRAPHIE 117

INTRODUCTION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé au comportement des systèmes chimiques en tant que systèmes dynamiques non-linéaires.

Une telle caractéristique, loin de constituer un cas particulier, se rencontre souvent dans les systèmes chimiques, à cause de la non-linéarité des équations d'évolution. L'étude de l'évolution des systèmes fermés ne permet pas en général de mettre en évidence l'importance de cette non-linéarité, dans la mesure où leur état se rapproche assez vite de l'état d'équilibre, autour duquel on peut généralement linéariser les équations. En revanche, l'évolution des systèmes ouverts pourra dépendre essentiellement de cette non-linéarité, et conduire à des comportements imprévisibles par une théorie linéaire. Cette situation est très fréquente dans un réacteur chimique fonctionnant en régime continu. Dans certaines conditions des oscillations de concentration dans le temps pourront y apparaître. C'est un problème important de génie chimique.

L'exemple précédent fait intervenir en général des phénomènes chimiques et des phénomènes thermiques.

Cette première étude se limitera aux phénomènes chimiques, éventuellement en présence de la diffusion des espèces. En effet, indépendamment des études menées dans le cadre du génie chimique, on a pu montrer que des comportements analogues peuvent se produire dans des systèmes purement chimiques, conduisant à des "structures dissipatives chimiques" "temporelles", lorsque le système effectue des oscillations non-linéaires dans le temps, "spatiales", lorsqu'apparaissent spontanément des inhomogénéités de concentration, à partir d'un état spatialement uniforme.

L'étude de tels systèmes comporte deux étapes ; une partie analytique et une partie numérique.

Dans la première partie, nous cherchons à préciser le rôle du schéma réactionnel envisagé et tout particulièrement celui de la loi cinétique, afin d'obtenir des résultats généraux sur les conditions d'apparition de ces phénomènes. C'est l'objet des trois premiers chapitres. Dans le chapitre I, on rappelle les grandes lignes de la thermodynamique des phénomènes irréversibles qui permet d'interpréter le comportement des systèmes dissipatifs. Le chapitre II présente de façon plus précise les systèmes dissipatifs chimiques et indique

les travaux déjà effectués dans ce domaine. Enfin, le chapitre III rassemble les résultats de l'étude analytique que nous avons faite.

Malheureusement, l'étude analytique n'apporte pas tous les renseignements qu'on pourrait souhaiter et, en particulier, reste impuissante à décrire l'évolution même du système.

Dans une deuxième partie, nous développons donc une méthode générale de simulation des systèmes chimiques. A priori, nous pouvons envisager trois méthodes :

- les méthodes numériques sur calculateur digital. Elles demandent des temps de calculs importants sur un ordinateur puissant. De plus, le programme doit être adapté au problème étudié.

- La simulation sur calculateur analogique. Elle se prête mal à l'étude de systèmes comportant un très grand nombre de variables qui peut être de plusieurs centaines.

- la simulation sur calculateur digital par une méthode de MONTE-CARLO. C'est la méthode que nous avons choisie. Les chapitres IV et V lui sont consacrés.

Nous n'avons pas insisté dans ces deux chapitres sur l'aspect technique de la programmation. La description de ce programme aurait inutilement surchargé l'exposé. Néanmoins, la réalisation de ce programme constitue la partie la plus importante quant au travail qu'elle a exigé, ce qui peut ne pas apparaître. Il s'agit en effet d'un programme entièrement écrit en langage assembleur qui comporte près de deux mille instructions. Le caractère modulaire de l'architecture du programme a souvent été sacrifiée aux performances (temps de calcul), ce qui n'a pas facilité la mise au point. L'importance de la technique de programmation est donc déterminante. Le résultat justifie pleinement cet effort puisque ce programme permet de faire, au moyen d'un petit ordinateur ce qui eut été très difficile de faire sur une grosse machine, compte tenu du coût et du temps d'accès.

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

Historiquement, l'étude des structures dissipatives est étroitement liée au développement de la thermodynamique. La thermodynamique phénoménologique a d'abord eu pour objet l'étude des états d'équilibres. Une présentation complètement axiomatisée satisfaisante fait encore défaut. Néanmoins, l'axiomatique la plus courante comprend le premier principe ou principe de conservation de l'énergie, le deuxième principe ou principe de l'accroissement d'entropie, et le troisième principe en vertu duquel l'entropie d'une substance dans un état quantique unique est nulle.

Partant de cette axiomatique, bon nombre de résultats théoriques et pratiques sont déductibles, sous réserve que le système soit dans des états d'équilibre ou évolue réversiblement, ce qui revient au même.

L'étude des phénomènes fondamentalement irréversibles comme ceux dans lesquels interviennent des flux de matière, ou de chaleur, échappe évidemment à la thermodynamique des états d'équilibre, et sous l'influence en particulier de DE DONDER et ses élèves, PRIGOGINE, GLANSDORFF et VAN RYSSELBERGHE, etc., s'est développée depuis une quarantaine d'année une thermodynamique des processus irréversibles qui semble un outil puissant de compréhension.

L'axiomatique de la thermodynamique des processus irréversibles est constituée des trois principes précédents auxquels il faut ajouter un quatrième axiome dit de l'équilibre local : les fonctions thermodynamiques d'état d'un système siège de processus irréversibles sont les mêmes, dans un élément de volume macroscopique, que celles du système à l'équilibre, lorsque ces fonctions sont exprimées en variables locales. Prenons un exemple cité par I. PRIGOGINE et P. GLANSDORFF (4). La détente d'un gaz dans une

canalisation est un phénomène non homogène et irréversible, mais on supposera que localement, pression et température seront reliées par la relation

$$pv = RT$$

relation valable à l'équilibre.

On pourra donc écrire en variables locales les lois de conservations, permettant de faire les bilans de masse, d'énergie, de quantité de mouvement. L'équation de GIBBS

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma}\ d\,N_{\gamma}$$

s'écrira en variable locale

$$du = T\,ds - P\,dv + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma}\,d\,n_{\gamma}$$

avec U, S, V énergie, entropie, volume du système, u, s, v, énergie, entropie, volume de l'unité de masse, μ_{γ} potentiel chimique molaire, N_{γ} nombre de moles de l'espèce γ dans le système, n_{γ} nombre de moles par unité de masse. Cette équation permet de faire le bilan d'entropie qui s'exprime comme la somme de deux termes ; un terme de flux résultant des échanges avec le milieu extérieur (d_eS) et un terme de création, ou production d'entropie (d_iS).

$$\frac{d_iS}{dt} = P(s) = \int_V \sigma|S|\ dV$$

$\sigma|S|$ production d'entropie par unité de volume et par unité de temps. Le second principe entraîne alors non seulement

$$d_iS > 0$$

mais

$$\sigma|S| > 0$$

Il n'est donc pas possible que la production d'entropie soit positive dans l'ensemble du système tout en étant négative en certains endroits.

L'axiome de l'équilibre local n'a pas la généralité des trois premiers, il n'est applicable que si les gradients ne sont pas trop importants

et si les variations dans le temps ne sont pas trop rapides. Il résulte de l'analyse de sa validité (37, 7, 38) que cette thermodynamique est impuissante à étudier les gaz raréfiés, les ondes de chocs, les turbulences et les plasmas par exemple.

La méthode habituelle d'étude des systèmes qui sont le siège de phénomènes irréversibles consiste à écrire, à partir des équations de bilan, la production d'entropie par unité de temps et par unité de volume. Elle prend naturellement des formes différentes suivant la nature du système étudié. On peut montrer, par exemple, que la production d'entropie d'un système chimique échangeant avec le milieu extérieur du travail, de la chaleur, de la matière, et siège de r réactions chimiques*, s'écrit :

$$\sigma|S| = \vec{J}_q \cdot \vec{X}_u + \sum_\gamma \vec{J}_\gamma \cdot \vec{X}_\gamma - \sum_r J_r \cdot X_r$$

avec $\vec{X}_u = \vec{\text{grad}}\ (\frac{1}{T})$; $\vec{X}_\gamma = \frac{\vec{F}_\gamma}{T} - \vec{\text{grad}}\ (\frac{\mu_\gamma}{T})$

$X_r = - \sum_\gamma \mu_\gamma \nu_{\gamma r}$ affinité chimique

$\vec{J}_q$ flux de chaleur

$\vec{J}_\gamma = \rho_\gamma (\vec{v}_\gamma - \vec{v})$ flux de diffusion

$J_r = \frac{d\xi_r}{dt}$ vitesse de réaction

F_γ force par unité de volume s'exerçant sur l'espèce γ .

μ_γ potentiel chimique massique

$\nu_{\gamma r}$ coefficient stoechiométrique de γ dans la réaction r

$\vec{v}_\gamma$ vitesse du centre de gravité de l'espèce γ

$\vec{v}$ " " " du système

---

* Les forces de viscosités sont ici ignorées.

ξ_r degré d'avancement de la réaction r.

On remarque, et ceci semble se vérifier, quelle que soit la nature du système étudié, que la production d'entropie peut se mettre sous la forme d'une somme de produits de deux grandeurs, dont l'une est un flux J_k et l'autre une force généralisée X_k.

$$\sigma|S| = \sum_k J_k X_k > 0$$

Le choix des flux et des forces n'est pas unique, et suivant la manière dont est fait ce choix, les déductions seront plus ou moins fructueuses et significatives.

L'exploitation d'une telle équation peut alors se faire en deux temps en adoptant une simplification dont les limites seront justifiées a posteriori. On construit une thermodynamique linéaire des processus irréversibles, en supposant que les effets (flux) sont proportionnels aux causes (forces). On pose donc

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

La production d'entropie s'écrit alors

$$\sigma = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k > 0$$

Ces relations, dites phénoménologiques, sont extrathermodynamiques. Elles contiennent les coefficients phénoménologiques L_{ik}. En s'appuyant sur le principe de microréversibilité, ONSAGER a démontré que la matrice des L_{ik} est symétrique (39, 40)

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Ces coefficients doivent satisfaire au principe de CURIE, ce qui interdit le couplage des phénomènes d'ordre tensoriel différent.

La thermodynamique linéaire des processus irréversibles permet d'expliquer et de prévoir bon nombre de phénomènes dans lesquels des couplages inattendus échappaient à d'autres analyses. Citons les effets thermocinétiques, l'effet Soret, les effets thermomoléculaires, etc..

Cependant, bien d'autres phénomènes, comme la réaction chimique, ne peuvent être traités dans le cadre de cette simplification ; il s'est alors développé une thermodynamique non-linéaire des processus irréversibles. PRIGOGINE et GLANSDORFF ont établi le critère général d'évolution qui indique que la contribution des forces à la variation de la production d'entropie ne peut être que négative.

$$\frac{d_X P}{dt} < 0$$

avec

$$P = \int_V \sigma |S| \, dV$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial \chi} \frac{d\chi}{dt} + \frac{\partial P}{\partial J} \frac{dJ}{dt} = \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}$$

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{\partial P}{\partial \chi} \frac{d\chi}{\partial t}$$

Lorsque les relations entre flux et forces sont linéaires, ce critère se ramène à

$$\frac{dP}{dt} < 0$$

ou théorème de la production minimale d'entropie. Dans le cas général, un critère de stabilité peut être déduit

$$\delta_X P = \sum_k \delta \chi_k \, \delta J_k > 0$$

pour toute variation au voisinage d'un état stationnaire de non équilibre.

Enfin, ces mêmes auteurs ont développé la méthode variationnelle dite du potentiel local, qui permet, à partir des équations de bilan, de déterminer l'état stationnaire d'un système gouverné par des équations non linéaires, et qui se prête à de nombreuses applications (41, 27).

Ces rappels étant faits, la réaction chimique sera l'objet de ce qui suit.

INTRODUCTION A L'ETUDE DES SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES

I - INTRODUCTION

Les seules variables qui nous préoccupent désormais sont les concentrations des diverses espèces, dans l'espace et dans le temps*. Nous verrons d'abord à quoi conduit l'application de la thermodynamique à un tel système, puis les équations qui commandent son évolution, enfin quels comportements peuvent se manifester loin de l'équilibre.

Un système chimique peut être soit ouvert, soit fermé. S'il est fermé, il atteindra, par définition, un état d'équilibre, qui se caractérise par une entropie maximale. Il est possible de montrer (1, 2, 3, 4) que cet état sera atteint de façon monotone et que, par conséquent, on n'observera pas d'oscillations amorties (fig. II-1, 2).

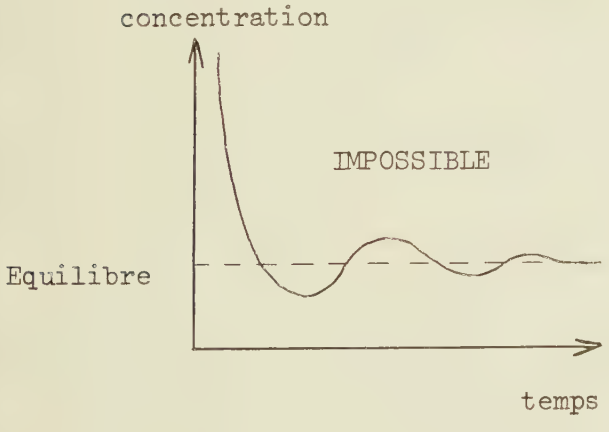


Figure II - 1

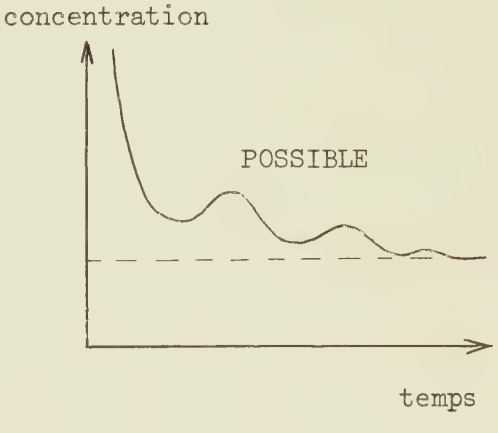


Figure II - 2

* Un système plus complexe pourrait faire intervenir la température et la pression. Nous ignorerons ici ces variables.

S'il est ouvert, il n'atteindra pas nécessairement le même état que s'il était fermé - état d'équilibre - mais généralement un état stationnaire, appelé état stationnaire de non-équilibre. Il en sera ainsi lorsque des contraintes agiront sur certaines concentrations. Par exemple, on pourra supposer qu'un constituant a une concentration fixée, dans tout le système, ou seulement aux bornes de celui-ci. Le système dissipera une certaine quantité d'énergie ou de matière, grâce aux flux maintenus par les contraintes. C'est pourquoi on dit que le système est dissipatif.

Dans toute l'étude qui suit, nous noterons X, Y ou Z les espèces libres de toute contrainte, et A, B, C, etc. celles soumises à des contraintes. Elles seront de deux types. Lorsque nous considèrerons les systèmes homogènes, une espèce contrainte aura une concentration fixe dans le temps. Lorsque nous envisagerons les phénomènes de diffusion, on pourra fixer la concentration d'une espèce en un point de l'espace seulement, généralement aux bornes. Notons qu'ignorer la diffusion revient à lui considérer une efficacité infinie.

II - APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AU SYSTEME CONSIDERE

Quelles sont les conséquences de la théorie que nous avons rappelée au chapitre précédent ?

Le rôle de force généralisée est ici joué par l'affinité, définie par

$$\mathcal{A}_\rho = - \sum_i \nu_{i\rho} \ \mu_i \qquad |1|$$

$\nu_{i\rho}$ coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction ρ.
μ_i potentiel chimique de l'espèce i.
Le potentiel chimique sera défini par

$$\mu_i = \eta_i + \text{Log } n_i \qquad |2|$$

La vitesse de réaction joue le rôle de flux généralisé. Elle est définie par

$$\dot{\xi}_\rho = \frac{1}{\nu_{i\rho}} \frac{dn_i}{dt} \quad * \qquad |3|$$

---

* Notation : $\dot{A} = \frac{dA}{dt}$.

On distingue habituellement les équations de bilan, et les réactions élémentaires. Les premières expriment essentiellement la conservation de la masse dans la réaction chimique, et ne peuvent donc pas contenir d'information sur la cinétique d'évolution du système. Les réactions élémentaires, au contraire, prétendent rendre compte des processus qui interviennent réellement dans la transformation chimique. Elles sont étroitement liées aux lois cinétiques qu'on leur associe généralement, celles de VAN'T HOFF. En fait, dans la thermodynamique, aucune précision n'est donnée, aucune distinction n'est faite, entre ces deux façons de décrire la transformation chimique.

Examinons le cas d'un ensemble de réactions couplées, au sens de la thermodynamique linéaire. La production d'entropie s'écrit :

$$T\, d_i S = \sum_\rho \dot{\xi}_\rho \mathcal{A}_\rho \qquad |4|$$

d'où, en vertu du second principe

$$\sum_\rho \dot{\xi}_\rho \mathcal{A}_\rho \geq 0 \qquad |5|$$

Or, rien n'empêche que certains termes de cette somme soient négatifs, pourvu qu'au total l'inégalité |5| soit vérifiée (5, 6, 7). Ces termes correspondent à des réactions qui évoluent dans le sens opposé à celui qui serait le leur si elles étaient seules. Certains auteurs ont néanmoins montré qu'il existe toujours une combinaison linéaire des réactions, qui fournit un nouvel ensemble de réactions, équivalentes du point de vue de la conservation de la masse, mais dont les contributions à la production d'entropie sont toutes positives (8, 9).

La thermodynamique linéaire conduit à une loi cinétique. Vitesses et affinités sont alors reliées par des relations linéaires.

$$\dot{\xi}_\rho = \sum_\rho L_{\rho\rho'} \mathcal{A}_{\rho'} \qquad |6|$$

Considérons la réaction élémentaire suivante

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \qquad |7|$$

L'affinité s'écrit

$$\mathcal{A} = \mu_A - \mu_B \qquad |8|$$

En utilisant l'expression |2| du potentiel chimique, la relation |6| conduit à

$$\dot{\xi} = L \, \mathrm{Log} \left(\frac{A}{Ae} \; \frac{Be}{B}\right) \qquad |9|$$

Ae et Be sont les concentrations à l'équilibre. Il est clair que cette forme de la vitesse de réaction n'est pas en accord avec la cinétique formelle, où la vitesse s'écrirait

$$\dot{\xi} = k_1 A - k_{-1} B \qquad |10|$$

Elle s'en rapproche cependant à l'équilibre. En effet, en posant

$$A = Ae \, (1 + a) \qquad a << 1$$

$$B = Be \, (1 + b) \qquad b << 1$$

|9| devient

$$\dot{\xi} \# L \left(\frac{A}{Ae} - \frac{B}{Be}\right) \qquad |11|$$

En utilisant |10| on obtient

$$k_{-1} = k_1 \; \frac{Ae}{Be}$$

donc

$$\dot{\xi} = k_1 A - k_2 \; \frac{Ae}{Be} B$$

ou encore

$$\dot{\xi} = k_1 \, Ae \left(\frac{A}{Ae} - \frac{B}{Be}\right) \qquad |12|$$

identique à |11|, avec

$$L = k_1 Ae \qquad |13|$$

L'hypothèse de la linéarité |6| est donc strictement limitée au voisinage de l'équilibre dans la mesure où la cinétique formelle rend bien compte de la réaction.

III - INTRODUCTION D'UNE LOI CINETIQUE

Nous constatons alors que rien dans la thermodynamique ne conduit à une loi cinétique, tant il est vrai qu'à aucun moment, le temps n'intervient autrement que comme direction d'évolution, mais jamais comme grandeur quantitativement rattachée à l'état du système. Seule, l'hypothèse linéaire fournit une loi cinétique, insatisfaisante dans l'étude de la transformation chimique, comme nous l'avons vu. La thermodynamique ne peut en aucun cas nous renseigner sur la trajectoire du système d'un état à un autre. Ceci nécessite l'introduction d'une loi cinétique, tout à fait extérieure à la thermodynamique phénoménologique, en s'appuyant sur un modèle : le schéma réactionnel. Nous poserons donc les définitions suivantes.

. Tout système chimique évolutif pourra être décrit par un jeu de réactions élémentaires, ou schéma réactionnel.

. Par réaction élémentaire, nous entendons les étapes du type suivant :

$$A \rightarrow B \qquad (a)$$

$$A \rightarrow B + C \qquad (b)$$

$$A + B \rightarrow C \qquad (c)$$

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (d)$$

. Les vitesses correspondantes sont de la forme

$$\frac{dA}{dt} = - k A \qquad \text{pour (a) et (b)} \qquad |14|$$

$$\frac{dA}{dt} = - k AB \qquad \text{pour (c) et (d)} \qquad |15|$$

Ceci constitue les lois cinétiques de VAN'T HOFF, appliquées à des réactions mono et bimoléculaires* .

---

* Nous ne considèrerons pas d'autres types de réactions élémentaires, en particulier les étapes trimoléculaires.

Nous pouvons maintenant expliciter le critère de stabilité qui apporte une information qualitative intéressante. Ce critère s'écrit :

$$\sum_{\rho} \delta\dot{\xi}_{\rho}\, \delta\mathcal{A}_{\rho} > 0 \qquad |16|$$

pour une fluctuation autour d'un état stationnaire. Considérons alors la réaction suivante

$$X + Y \rightarrow 2\,Z \qquad |17|$$

Nous aurons

$$\dot{\xi} = XY$$

$$= \mathrm{Log}\,\frac{XY}{Z^2} + \text{const.}$$

Supposons le système dans un état stationnaire soumis à une fluctuation δX. D'où

$$\delta\dot{\xi} = Y\,\delta X$$

$$\delta\mathcal{A} = \frac{\delta X}{X}$$

donc

$$\delta\dot{\xi}\ \delta\mathcal{A} = -\frac{Y}{X}(\delta X)^2 > 0 \qquad |18|$$

Cette réaction apporte une contribution stabilisante dans l'expression |16|. En revanche, une réaction du type

$$X + Y \rightarrow 2\,X \qquad |19|$$

conduit à

$$\delta\dot{\xi}\ \delta\mathcal{A} = -\frac{Y}{X}(\delta X)^2 < 0 \qquad |20|$$

Il apparaît une contribution déstabilisante. Remarquons qu'à proximité de l'équilibre, ceci est impossible, car nous aurions

$$\dot{\xi} = L\,\mathcal{A} \qquad (L > 0)^*$$

d'où $$\delta\dot{\xi}\;\delta\mathcal{A} = L\,(\delta\,)^2 > 0$$

Ainsi, il apparaît que dans un système chimique éloigné de l'état d'équilibre, un état stationnaire peut devenir instable.

Malheureusement, la thermodynamique ne nous permet pas de savoir ce que devient le système au-delà d'une instabilité. On est alors amené à résoudre, cas par cas, le problème de l'existence d'états stationnaires, de leur stabilité, et enfin, du comportement du système, sur des schémas réactionnels hypothétiques.

IV - MODELES DE SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES

Bien avant le développement de la théorie des processus irréversibles, le comportement singulier de quelques schémas réactionnels a été mis en évidence.

En 1910, puis en 1920, LOTKA a présenté deux schémas réactionnels dont le dernier suscite encore beaucoup d'intérêt (10, 11, 12, 4).

$$A + X \underset{\leftarrow}{\overset{k_1}{\rightarrow}} 2\,X$$

$$X + Y \underset{\leftarrow}{\overset{k_2}{\rightarrow}} 2\,Y \qquad |21|$$

$$Y \underset{\leftarrow}{\overset{k_3}{\rightarrow}} B$$

A et B ont une concentration fixe, X et Y sont deux constituants intermédiaires. Réduites à leur bilan, ces étapes deviennent

---

* En vertu du second principe : $\dot{\xi}\,\mathcal{A} > 0$

$$A \rightleftarrows X$$

$$X \rightleftarrows Y$$

$$Y \rightleftarrows B$$

ou globalement

$$A \rightleftarrows B$$

Dans un premier temps, négligeons les réactions inverses ($k_{-i} = 0$), imposant ainsi au système de rester infiniment éloigné de l'équilibre. Le système d'équations différentielles qui gouverne l'évolution s'écrit

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y \qquad |22|$$

Les concentrations à l'état stationnaire sont

$$X_s = \frac{k_3}{k_2} \qquad Y_s = \frac{k_1}{k_2} A \qquad |23|$$

Envisageons une solution du système |22| sous la forme

$$X = X_s + x\, e^{\omega t} \qquad Y = Y_s + y\, e^{\omega t} \qquad |24|$$

avec $x << X_s$ $\qquad$ $y << Y_s$

En reportant dans |22| et en négligeant les termes du deuxième ordre en x et y, nous obtenons le système linéaire suivant

$$\omega x + k_3 y = 0$$

$$- k_1 Ax + \omega y = 0 \qquad |25|$$

qui admet des solutions non nulles si

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0$$

soit $\qquad \omega = \pm i \sqrt{k_1 k_3 A}$

La solution |24| est donc périodique, de pulsation ω. Il est intéressant de présenter les trajectoires du système dans le plan (X, Y) des concentrations (fig. II-3). Ces trajectoires représentant des courbes fermées entourant l'état stationnaire. La position initiale du système détermine la trajectoire qu'il va suivre.

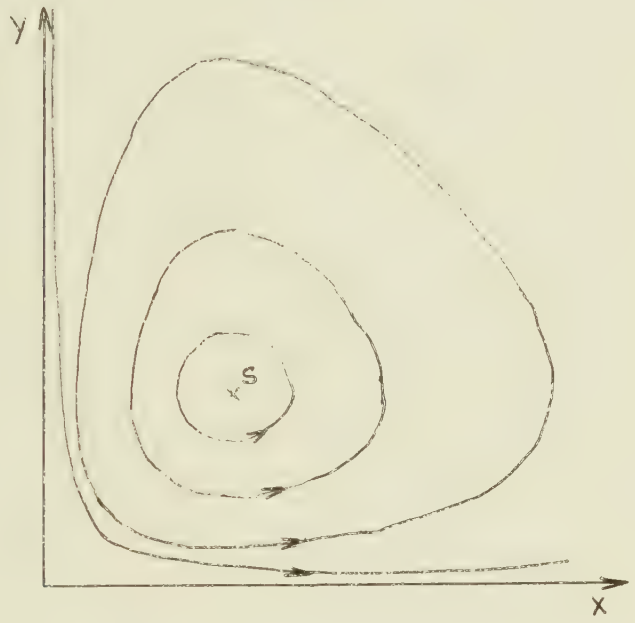


Figure II - 3 mécanisme de LOTKA

On peut expliciter le critère de stabilité :

$$\delta^2 P = \left(k_2 \frac{Y_s}{X_s} - k_1 \frac{A}{X_s}\right) (\delta X)^2 + \left(\frac{k_3}{Y_s} - k_2 \frac{X_s}{Y_s}\right) (\delta Y)^2 = 0$$

L'état stationnaire est dans un état de stabilité marginale. Une fluctuation ne régressera pas, mais ne s'amplifiera pas. Il en résulte que lorsqu'une fluctuation surviendra, le système changera de trajectoire, sans qu'on puisse dire s'il reviendra sur sa trajectoire initiale (3, 4).

Ce modèle a été utilisé dans la description de l'évolution d'une population de prédateurs et proies par VOLTERRA (11). Il est encore utilisé dans l'interprétation de phénomènes biologiques oscillants (3, 14).

Si l'on fait intervenir les réactions inverses, le point stationnaire est stable, et l'on observe des oscillations amorties. Plus on se rapproche de l'équilibre, plus les oscillations sont amorties. Finalement, à proximité de l'équilibre, défini par

$$\left(\frac{A}{B}\right)_e = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}$$

l'état stationnaire est atteint de façon monotone.

Ce type d'oscillations n'est pas le seul. Nous verrons au chapitre suivant qu'il peut en exister autour d'un état stationnaire instable. Leur comportement est très différent, en particulier vis à vis des fluctuations.

En 1952, TURING (13) a étudié le problème de la stabilité d'un système chimique ouvert, par rapport à la diffusion, en utilisant le schéma suivant

$$A \rightleftarrows X$$

$$X + Y \rightleftarrows C$$

$$C \rightleftarrows D$$

$$B + C \rightleftarrows W$$

$$W \rightleftarrows Y + C$$

$$Y \rightleftarrows E$$

$$Y + V \rightleftarrows V'$$

$$V' \rightleftarrows E + V$$

L'équation de bilan est

$$A + B \rightleftarrows D$$

$$B \rightleftarrows E$$

Il a montré que dans un tel système, l'état stationnaire, stable par rapport à une perturbation homogène - indépendante de l'espace - peut devenir instable par rapport à une perturbation hétérogène - dépendant de l'espace -. Ainsi, lorsque, sous l'effet des fluctuations, des inhomogénéités apparaissent, au lieu de régresser, elles s'amplifient. Il se peut alors que le

système évolue vers un nouvel état stationnaire stable, structuré dans l'espace. C'est ce qu'on appelle une structure dissipative chimique. Ceci peut être rapproché qualitativement, du phénomène de BENARD en hydrodynamique (28), dans lequel une couche de liquide, chauffée par dessous, peut, dans des conditions particulières, donner naissance à des cellules de convection.

Ces idées sont restées longtemps inexploitées, et ce n'est que sous l'impulsion de I. PRIGOGINE et son école qu'une étude plus détaillée a été entreprise, (19, 20, 21, 22, 25, 26, 42). Très vite, il est apparu qu'on pourrait tenter d'interpréter des phénomènes d'horloges biologiques et de morphogénèse par l'apparition de structures dissipatives chimiques temporelles et spatiales (23, 24).

Les observations expérimentales de systèmes chimiques oscillants dans le temps, au moins pendant un certain temps, sont déjà bien établies. On trouvera dans un article de B. HESS et A. BOITEUX (14), un panorama assez complet de ces observations*. En revanche, l'observation de structures spatiales n'en est encore qu'à ses débuts. A notre connaissance, il n'existe que la réaction de ZKABOTINSKY qui manifeste, temporairement, des structures spatiales (15, 16, 17, 18, 29). Il s'agit de la réaction d'oxydation de l'acide malonique en présence d'ions cérium et de bromate de potassium.

Comme nous le verrons par la suite, l'analyse des équations cinétiques et l'étude des conditions d'apparition des structures dissipatives sont assez complexes ; à l'heure actuelle, on ne peut prévoir leur existence par voie strictement analytique. Ceci explique la difficulté d'interprétation des résultats expérimentaux et de recherche de systèmes susceptibles de conduire à des structures dissipatives. Avant tout travail expérimental, il apparaît donc souhaitable de cerner le problème, tant sur le plan analytique que sur le plan numérique. Ce sera l'objet de la suite de ce travail.

---

* Voir également (31).

ETUDE DES EQUATIONS CINETIQUES

I - INTRODUCTION

A l'issu des deux précédents chapitres, la situation peut être résumée de la manière qui suit : la thermodynamique de processus irréversibles permet, en principe, l'étude de l'évolution des systèmes loin de l'équilibre. Mais, l'hypothèse des relations linéaires entre flux et forces - vitesses et affinités - n'est pas acceptable dans l'étude de la transformation chimique. Il s'en suit qu'aucune loi cinétique ne peut être déduite de la thermodynamique, et que, pour décrire l'évolution d'un système chimique, nous devons introduire, de l'extérieur, une loi cinétique. Nous utilisons donc la loi cinétique de VAN'T HOFF pour des réactions élémentaires mono et bimoléculaires, toutes choses définies précédemment. Il ressort qu'étant donné un schéma réactionnel, supposé représenter les processus élémentaires de transformations, l'étude de l'évolution du système se ramène à la résolution d'un système d'équations différentielles non linéaires du premier ordre. Il est bien évident que le système d'équations différentielles obtenu dépend de la loi cinétique adoptée.

Les travaux antérieurs déjà cités (19 à 22, 25, 26, 42) ont montré quels comportements pouvaient apparaître dans un système chimique évoluant loin de l'équilibre, sans pour autant préciser le rôle de la loi cinétique. Or, l'essentiel de ces travaux a porté sur des schémas faisant intervenir des étapes trimoléculaires, ou même sans référence à la molécularité (22, 26). Par exemple, le schéma suivant a beaucoup été étudié par PRIGOGINE et ses collaborateurs

$$A \rightarrow X$$
$$2X + Y \rightarrow 3X$$
$$B + X \rightarrow Y + D$$
$$X \rightarrow E$$

ou globalement

$$A + B \rightarrow D + E$$

Nous voudrions, pour notre part, déterminer à quelles conditions, s'il en existe, un schéma réactionnel ne comportant que des étapes mono et bimoléculaires, peut conduire aux comportements déjà mis en évidence et présentés au chapitre précédent. Il s'agit en fait d'essayer de répondre à la question : quelle probabilité ont ces phénomènes de se produire dans la réalité, et à quel niveau de complexité. La probabilité de rencontrer ces phénomènes sera d'autant plus grande que les conditions nécessaires à leur apparition seront moins contraignantes et plus facilement accessibles physiquement. Un comportement donné sera courant si des étapes mono et bimoléculaires sont suffisantes pour l'obtenir, rares au contraire si des étapes trimoléculaires sont nécessaires ; rares également si, les étapes étant mono et bimoléculaires, dix espèces intermédiaires sont nécessaires, probablement courant si trois suffisent. Cet aspect n'a pas été suffisamment abordé, à notre avis, dans les travaux antérieurs.

Quels phénomènes recherchons-nous ? Nous avons brièvement présenté au chapitre précédent deux types de comportements qui peuvent apparaître dans un système chimique évoluant loin de l'équilibre ; d'une part, des oscillations dans le temps (structures dissipatives temporelles), d'autre part des oscillations dans l'espace (structures dissipatives spatiales). Le modèle de LOTKA est du premier type, celui de TURING du second. Nous avons également cité la possibilité d'un cycle limite.

II - LE CYCLE LIMITE

Depuis les travaux de POINCARE (43), on sait qu'un système d'équations différentielles peut admettre pour solution une trajectoire fermée, vers laquelle évolue asymptotiquement le système, quel que soit son état initial. Cette trajectoire est appelée cycle limite. La figure (III-1) représente un cycle limite pour un système à deux variables, dans le plan des variables.

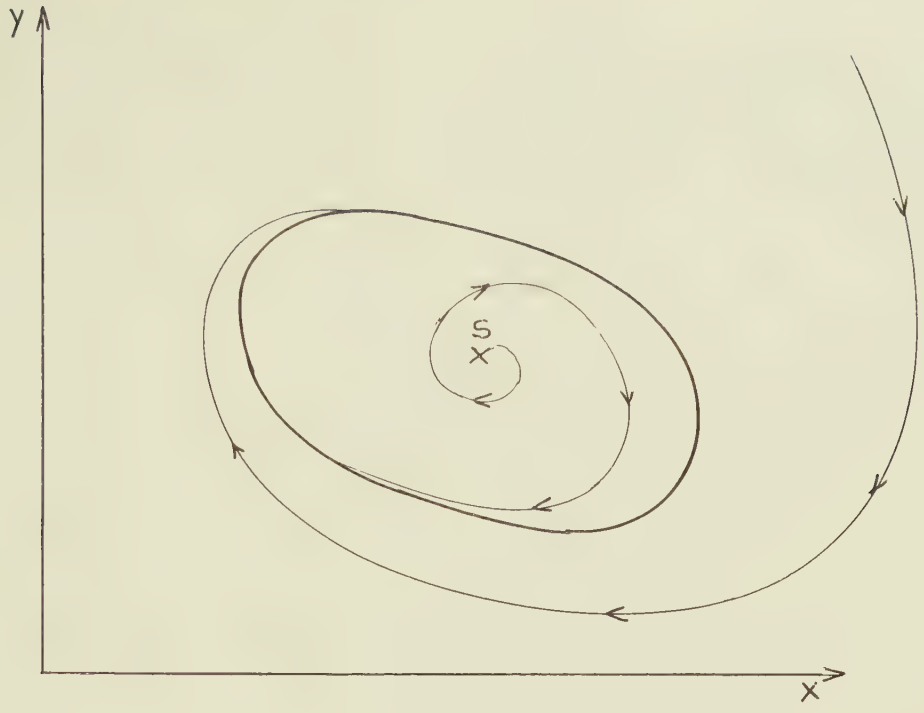


Figure III - 1 Cycle limite stable

Les trajectoires convergent vers le cycle à l'extérieur, divergent vers lui à l'intérieur ; c'est un cycle limite stable.

Il est facile de trouver un système d'équations différentielles qui admette un cycle limite pour trajectoire asymptotique. Par exemple,

$$\begin{aligned} \dot{X} &= X\,(1 - X^2 - Y^2) - Y \\ \dot{Y} &= Y\,(1 - X^2 - Y^2) + X \end{aligned} \qquad |1|$$

En passant en coordonnées polaires ($X = \rho \cos\theta$; $Y = \rho \sin\theta$), ce système devient

$$\begin{aligned} \dot{\theta} &= 1 \\ \dot{\rho} &= \rho\,(1 - \rho^2) \end{aligned} \qquad |2|$$

Ces équations sont facilement intégrables. On obtient

$$\theta = \theta_o + t$$

$$\rho = \frac{\rho_o\, e^t}{\sqrt{1 + \rho_o^2\,(e^{2t} - 1)}}$$

où ρ_o et θ_o définissent la position initiale du système. Nous constatons que quel que soit cet état initial (ρ_o, θ_o) ρ tend vers un. Il existe donc un cercle asymptotique de rayon un. La figure suivante montre quelques trajectoires.

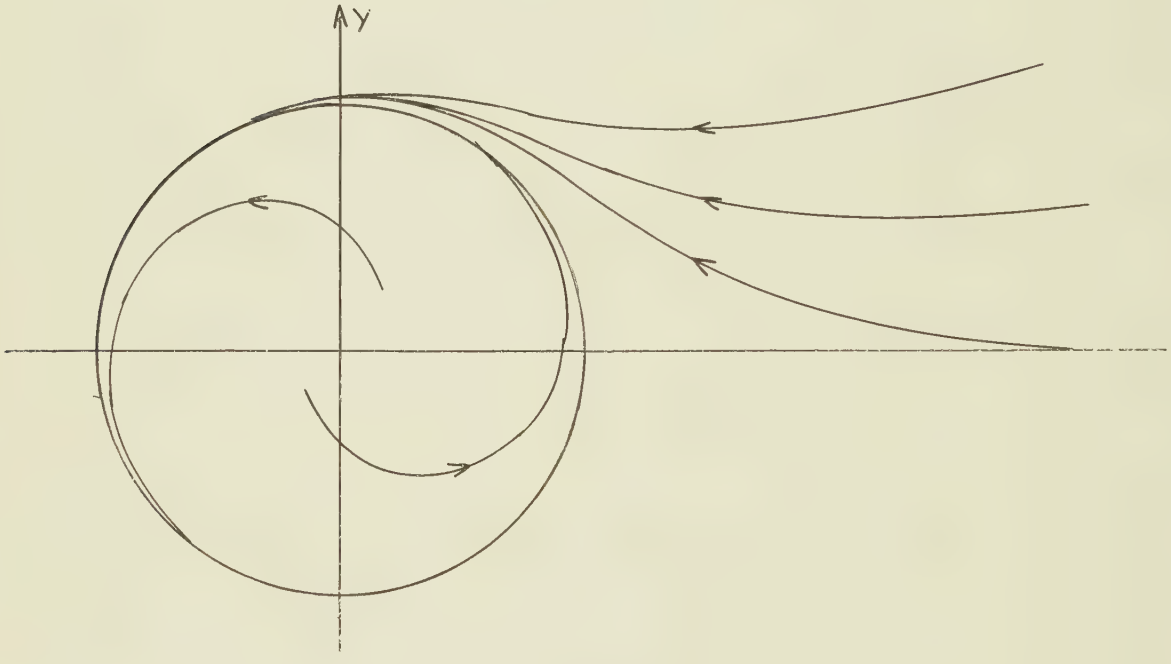


Figure III - 2

Il est donc facile d'inventer un exemple de cycle limite. En revanche, il est très difficile, voire impossible, de savoir si un système d'équations différentielles donné, non intégrable, admet un cycle limite pour trajectoire.

Les cycles limites ont déjà fait l'objet de nombreuses études (12, 43). Nous énonçons ici, sans les démontrer, quelques unes de leurs caractéristiques.

. Un cycle limite entoure au moins un état stationnaire

. Un cycle limite peut être stable, instable, ou semi-stable, suivant que les trajectoires s'approchent du cycle ou s'en éloignent, intérieurement, extérieurement ou les deux à la fois.

. Comme MINORSKY (48, 12), on admettra sur des données intuitives que lorsqu'un cycle limite stable entoure seulement un état stationnaire, ce dernier est instable, c'est-à-dire que les trajectoires s'en éloignent pour aller vers le cycle.

Physiquement, la seule situation intéressante est constituée d'un cycle limite stable, entourant un état stationnaire instable, c'est la seule que nous envisaverons. En effet, si dans l'espace des espèces chimiques intermédiaires, il peut exister un cycle limite, cela signifiera que les concentrations, une fois le cycle atteint, oscilleront en fonction du temps indéfiniment. On obtiendra donc une structure dissipative temporelle.

Quelles différences y a-t-il entre ce type d'oscillations entretenues, et celui du modèle de LOTKA ?

Pour le voir, refaisons sur l'exemple |1| la même démarche que précédemment.

Le système |1| admet comme état stationnaire le point

$$\begin{aligned} X &= 0 \\ Y &= 0 \end{aligned} \qquad |3|$$

Envisageons des solutions du type

$$X = x\, e^{\omega t} \quad ; \quad Y = y\, e^{\omega t}$$

avec $x \ll 1$ $y \ll 1$

Reportons dans |1| ; en ne conservant que les termes du premier ordre en x et y, il vient

$$\begin{aligned} x\omega &= x - y \\ y\omega &= y + x \end{aligned} \qquad |4|$$

soit

$$\begin{aligned} x(1 - \omega) - y &= 0 \\ x + y\,(1 - \omega) &= 0 \end{aligned} \qquad |5|$$

Système qui admet des solutions pour

$$\omega = 1 \pm i$$

Au voisinage du point stationnaire, la solution du système |1| est de la forme

$$\begin{aligned} X &= e^{t} \cos (t + \varphi) \\ Y &= e^{t} \sin (t + \varphi) \end{aligned} \qquad |6|$$

Elle nous indique seulement que la trajectoire tourne autour de l'état stationnaire, en s'éloignant de celui-ci. Le point stationnaire est donc instable. Mais rien ne permet de supposer qu'il existe un cycle limite ! alors que pour le modèle de LOTKA, la solution au voisinage du point stationnaire établit l'existence d'une oscillation entretenue. C'est la différence essentielle entre les deux types d'oscillations. Celle du modèle de LOTKA est obtenue comme solution des équations linéarisées ; en revanche, le cycle limite est un phénomène typiquement non-linéaire, inaccessible comme tel au moyen des équations linéarisées, les seules que nous sachions résoudre facilement.

Le comportement de ces deux cycles est également très différent. Dans l'un, l'état initial détermine la trajectoire ; dans l'autre, la trajectoire décrite au bout d'un certain temps, le cycle limite, est indépendante de l'état initial, et ne dépend que du système d'équations différentiel lui-même. Le cycle limite est stable par rapport aux fluctuations, puisque le système reviendra toujours sur ce même cycle après en avoir été déplacé. Pour toutes ces raisons, l'interprétation d'une oscillation entretenue dans un système chimique est certainement beaucoup plus satisfaisante par un cycle limite que par un modèle comme celui de LOTKA. Malheureusement, elle est beaucoup plus difficile.

Notre but sera donc de rechercher à quelles conditions, si elles existent, le système d'équations différentielles associé à un schéma réactionnel donné, au moyen des équations cinétiques précédemment définies, admet comme solution un cycle limite. Nous nous poserons la même question au sujet de l'apparition de structures spatiales du type de celles de TURING. Nous ne rechercherons ni les oscillations amorties, ni les oscillations du type LOTKA, qui sont facilement accessibles (1).

L'étude des équations cinétiques comprendra donc deux parties. La première, consacrée à l'étude du cycle limite, sera intitulée "systèmes homogènes", indiquant par là que les concentrations ne dépendent pas de l'espace (§ IV). La seconde sera celle des "systèmes inhomogènes" où, la diffusion intervenant, les concentrations pourront dépendre de l'espace (§ V).

Auparavant, il est bon de préciser la méthode générale d'étude des systèmes de ce type.

Nous nous trouvons devant un système d'équations différentielles déduit du schéma réactionnel envisagé pour l'utilisation de la loi cinétique choisie.

La première chose à faire consiste à déterminer la position du, ou des états stationnaires. Cela sera généralement impossible analytiquement. Il faudra ensuite étudier la stabilité de l'état stationnaire. Enfin, suivre l'évolution du système, c'est-à-dire, en fait, intégrer le système d'équations différentielles, chose impossible par voie analytique dans la plupart des cas, à cause de la non-linéarité des équations.

Nous avons vu d'abord à propos du modèle de LOTKA, puis sur l'exemple de cycle limite, qu'il était possible de prévoir la forme des trajectoires du système au voisinage de l'état stationnaire et donc de savoir s'il est stable, ou instable, suivant l'orientation des trajectoires. Nous avons en fait utilisé sans la nommer la méthode des modes normaux (1, 4, 12).

III - LA METHODE DES MODES NORMAUX

Soit un système d'équations différentielles non-linéaires et du premier ordre

$$\dot{X}_i = f_i (X_j) \qquad |7|$$

Un état stationnaire sera défini par

$$f_i (X_s) = 0 \qquad i \qquad |8|$$

Nous pouvons alors linéariser le système |7| au voisinage d'un point stationnaire en posant

$$X_i = X_{is} + x_i \qquad x_i << X_{is} \qquad |9|$$

En ne conservant que les termes du premier ordre, il vient

$$\dot{x}_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s x_j \qquad |10|^*$$

Il est alors possible de savoir comment réagit le système lorsqu'il est déplacé de l'état stationnaire. Le système |10| admet des solutions de la forme

$$x_i = a_i e^{\omega t} \qquad |11|$$

qui introduites dans |10| conduisent à l'équation séculaire (voir appendice A)

$$\left\| \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s - \delta_{ij}\, \omega \right\| = 0 \qquad |12|^{**}$$

Elle définit les ω comme valeurs propres de la matrice des coefficients

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s \qquad |12b|$$

Pour le modèle de LOTKA présenté au chapitre II, cette matrice prend la forme

$$\begin{vmatrix} k_1 A - k_2 Y_s & -k_2 X_s \\ k_2 Y_s & k_2 X_s - k_3 \end{vmatrix}$$

soit, compte tenu des valeurs de X_s et Y_s

$$\begin{vmatrix} 0 & -k_3 \\ k_1 A & 0 \end{vmatrix}$$

Ces valeurs propres sont les modes normaux du système. Ils permettent d'exprimer la réponse du système sur la base des fonctions |11|. L'analyse des modes normaux permet de connaître la stabilité cinétique du système. En effet, si un mode normal est positif, ou a une partie réelle positive, la fonction |11|

---

* Nous utilisons la convention de sommation sur les indices répétés.

** δ_{ij} est le symbole de KRONECKER.

correspondante croîtra au cours du temps, et le système s'écartera de l'état stationnaire. Pour qu'un état stationnaire soit stable, il faut donc, et il suffit, que tous ses modes normaux soient négatifs, ou aient une partie réelle négative. Un mode normal complexe correspond à une oscillation ou rotation autour de l'état stationnaire.

En résumé, la méthode des modes normaux permet de connaître le comportement du système - trajectoire et stabilité - au voisinage d'un état stationnaire, et en son voisinage seulement, du moins dans les systèmes non-linéaires. C'est la méthode que nous utiliserons par la suite.

IV - SYSTEMES HOMOGENES

Comme nous l'avons déjà précisé, nous entendons par là des systèmes dans lesquels les concentrations ne dépendent pas de la variable d'espace. La diffusion est donc ignorée ou, ce qui revient au même, supposée infiniment rapide. C'est dans ce cadre que nous effectuerons la recherche du cycle limite. Nous démontrerons un certain nombre de théorèmes nouveaux, certains pour des systèmes très généraux, d'autres pour les systèmes à une, deux ou trois espèces intermédiaires. Les démonstrations complètes sont données en appendice.

IV-1 - Résultats généraux

Soit un système contenant n espèces intermédiaires, notées X_i. Compte tenu de la loi cinétique adoptée - étapes mono et bimoléculaires -, le système d'équations différentielles le plus général s'écrira

$$\dot{X}_i = X_i^o + \sum_j q_{ij} X_j + \sum_{\substack{j,k \\ j>k}} q_{ijk} X_j X_k \qquad \text{de } i = 1 \text{ à } n \qquad |13|$$

Il contient des termes constants, dûs aux réactions d'ordre zéro, du type

$$A \rightarrow X_j$$

A constant

Des termes de degré un, provenant des étapes

$$X_j \rightarrow X_k$$

Enfin des termes résultant des étapes

$$X_j + X_i \rightarrow X_k + X$$

qui sont du deuxième ordre.

Afin d'illustrer le système d'équation |13|, considérons le modèle de LOTKA et explicitons ce système.

$$A + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2\,X$$

$$X + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2\,Y$$

$$Y \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} B$$

$$\dot{X} = k_1 A X - k_{-1} X^2 - k_2 X Y + k_{-2} Y^2$$

$$\dot{Y} = k_2 X Y - k_{-2} Y^2 - k_3 Y + k_{-3} B$$

Les coefficients non nuls du système |13| prennent les valeurs suivantes

$q_{XX} = k_1 A$; $q_{XXX} = - k_{-1}$; $q_{XXY} = - k_2$; $q_{XYY} = k_{-2}$; $Y^o_Y = k_{-3} B$; $q_{YY} = - k_3$; $q_{YYY} = - k_{-2}$; $q_{YXY} = k_2$.

Nous avons pu alors démontrer le théorème suivant (appendice B).

Théorème I : dans un système chimique contenant un nombre quelconque d'espèces intermédiaires, et évoluant suivant un schéma réactionnel quelconque ne faisant intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, les termes diagonaux de la matrice

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j}\right)_s$$

sont toujours tous négatifs ou nuls, pour tout état stationnaire.

Corollaire : la trace de la matrice des coefficients en question est toujours négative ou nulle.

Remarque : ce résultat dépend du schéma réactionnel. Si nous avions considéré une étape du type suivant

$$2\,X + Y \rightarrow 3\,X$$

nous n'aurions pu établir le théorème I
Nous allons voir les conséquences de ce théorème appliqué aux systèmes les plus simples.

IV-2 - Systèmes à une espèce intermédiaire

Le système d'équation différentielle se réduit à la forme suivante

$$\dot{X} = a + b\,X + c\,X^2 \qquad |15|$$

Le théorème I entraîne alors

$$\left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right)_s < 0 \qquad |16|$$

soit

$$b + 2\,C\,X_s < 0 \qquad X_s \qquad |17|$$

Or, l'équation différentielle linéarisée prend la forme

$$\dot{x} = \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right)_s x$$

avec $$x = X - X_s$$

Le terme |17| coïncide, dans ce cas particulier, avec le seul mode normal du système qui est donc réel négatif. L'état stationnaire est donc toujours stable et sera atteint sans oscillations amorties.

IV-3 - Systèmes à deux espèces intermédiaires

L'analyse des modes normaux d'un système à deux variables est déjà bien connue (12, 4). Elle est facile à faire puisque la recherche des modes normaux conduit à calculer les valeurs propres d'une matrice de rang deux, c'est-à-dire à résoudre un trinome du second degré.

En effet, le système d'équations différentielles obtenu après linéarisation au voisinage d'un état stationnaire, s'écrit

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a\,x + b\,y \\ \dot{y} &= c\,x + d\,y \end{aligned} \qquad |18|$$

avec $x = X - X_s$ $\qquad$ $y = Y - Y_s$

Les modes normaux sont solution de l'équation

$$\omega^2 - T\omega + \Delta = 0 \qquad |19|$$

avec

$$\begin{aligned} T &= a + d \\ \Delta &= ad - bc \end{aligned} \qquad |20|$$

Le tableau I rassemble les diverses éventualités possibles. Il donne le caractère des racines - les modes normaux - (réelles ou complexes), les signes des parties réelles et le caractère topologique des trajectoires au voisinage du point singulier ainsi que sa stabilité. Ceci est explicité en appendice (C).

Tableau I			Racines	signes	
$\Delta < 0$			réelles	+ -	col
$\Delta > 0$	$T^2 - 4\Delta > 0$	$T > 0$	"	+ +	noeud instable
		$T < 0$	"	- -	noeud stable
	$T^2 - 4\Delta < 0$	$T > 0$	complexes	+ +	foyer instable
		$T < 0$		- -	foyer stable
		$T = 0$	imaginaires		centre (*)

* Soumis à restrictions - voir réf. 12.

Les figures suivantes décrivent les différentes situations possibles. Elles représentent les trajectoires suivies par le système au voisinage d'un point singulier - stationnaire -, dans le plan des concentrations, rapporté aux axes principaux du système*.

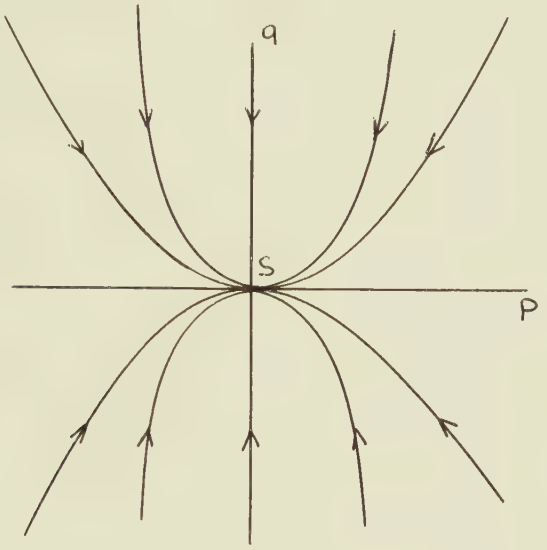


Figure III - 3 Noeud stable

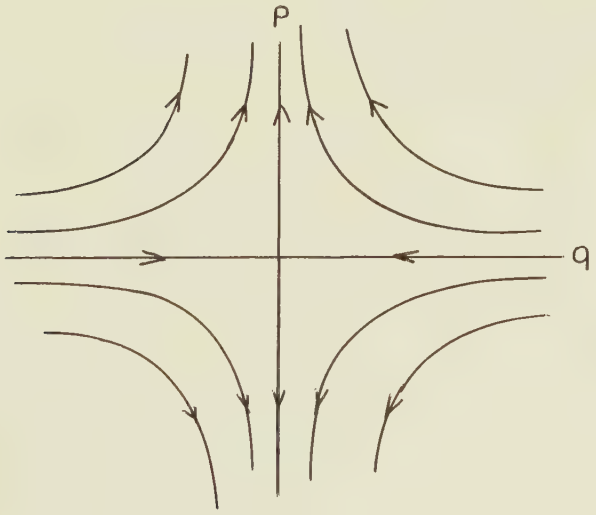


Figure III - 4 Col

---

* Ceux dans lesquels le système d'équations différentielles prend la forme (voir appendice C)

$$\dot{\xi}_i = \omega_i \xi_i$$

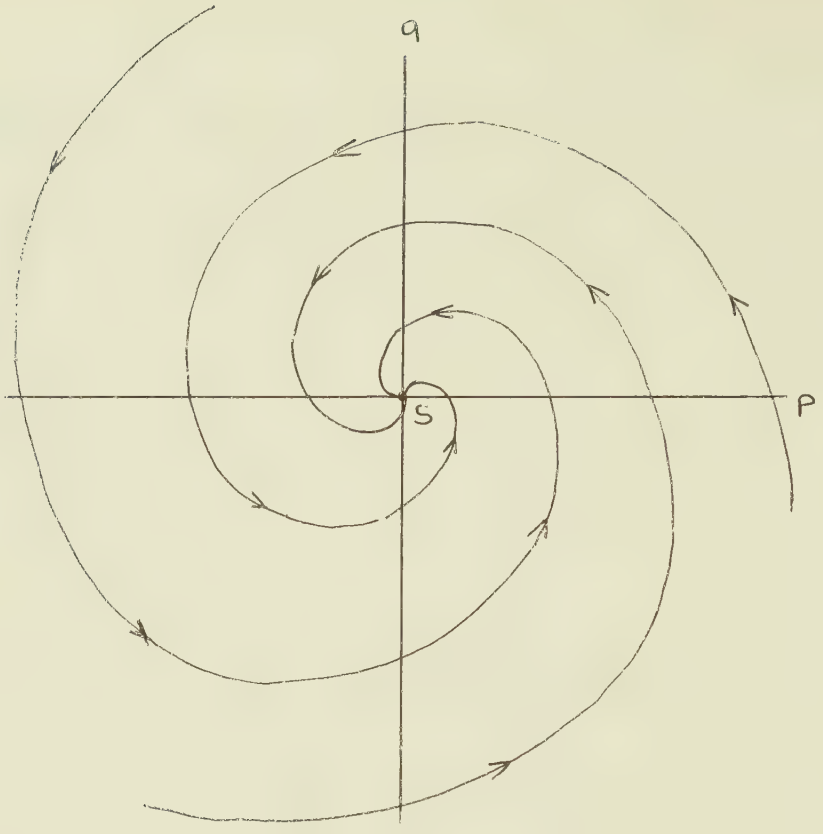


Figure III - 5 Foyer stable

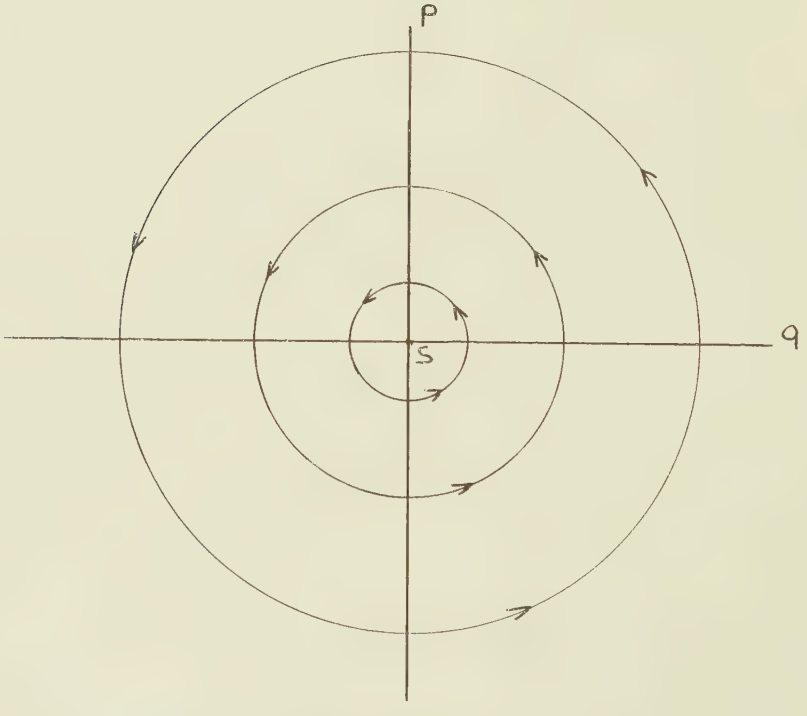


Figure III - 6 Centre

On peut faire les remarques suivantes.

- Un noeud (figure III-3) peut être stable ou instable. Il est obtenu lorsque l'état stationnaire est atteint de façon monotone.

- Un col est toujours instable.

- Un foyer peut être stable ou instable. Il est obtenu lorsque l'état stationnaire est atteint à la suite d'oscillations amorties. L'existence d'un foyer instable est la plus favorable à l'existence d'un cycle limite mais n'est pas suffisante.

- Le centre, obtenu pour des modes normaux imaginaires, est le cas que l'on rencontre dans le modèle de LOTKA.

- Lorsqu'un cycle limite stable entoure un état stationnaire et un seul, celui-ci ne peut pas être un col (voir "Indice de Poincaré" réf. 12).

Compte des remarques antérieures sur les points singuliers d'un système à deux variables, et sur le cycle limite, la configuration topologique formée par un cycle stable (et un seul) contenant un point stationnaire (et un seul) exige que ce dernier soit un noeud instable ou un foyer instable. Ceci ajouté au théorème I suivant lequel T est toujours négatif, permet d'énoncer le théorème suivant :

Théorème II : un système chimique ouvert, évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que deux espèces intermédiaires, dans des étapes mono et bimoléculaires, ne peut se diriger vers un cycle limite stable entourant un état stationnaire instable.

IV-4 - Systèmes à trois espèces intermédiaires

Devant le résultat précédent, nous nous sommes demandé si l'analyse des modes normaux d'un système à trois constituants ne pouvait pas être faite sans calculer explicitement les modes normaux, c'est-à-dire à partir de la seule connaissance des coefficients de l'équation séculaire. Celle-ci s'écrit

$$\omega^3 - T\,\omega^2 + \delta\omega - \Delta = 0 \qquad |21|$$

avec T trace de la matrice |12b|

δ somme des mineurs principaux de rang deux

Δ déterminant de la matrice

L'équation |21| ne peut généralement pas être résolue. Ceci explique pourquoi on a jusqu'alors cherché à se limiter, ou à se ramener à deux variables indépendantes. Néanmoins, nous avons pu déduire des coefficients de cette équation, une analyse complète des modes normaux sans avoir besoin de résoudre 21 . A notre connaissance, cette étude n'a pas été faite, bien qu'il ne soit pas impossible que ces résultats soient connus dans d'autres domaines. La présentation détaillée est faite en appendice (D). Nous donnons ici les principaux résultats.

L'équation |21| admet trois racines réelles si l'inégalité suivante est vérifiée (résultat déjà connu)

$$4\,T^3\,\Delta - \delta^2\,\Delta^2 + 27\,\Delta^2 - 18\,T\,\delta\,\Delta + 4\,\delta^3 < 0 \qquad |23|$$

S'il y a deux racines complexes, Δ a le même signe que la racine réelle, $T\delta - \Delta$ a celui de la partie réelle des racines conjuguées complexes. Ceci suffit donc à déterminer la stabilité du point stationnaire.

Lorsqu'il existe trois racines réelles, l'étude est plus complexe ; les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II	signes racines	Δ	δ	T	$T\delta - \Delta$
Noeud instable	+++	+	+	+	+
Col I	++-	-	+	+	+
		-	-	+	+
		-	+	-	+
		-	+	+	+
		-	-	-	-
		-	-	+	-
		-	+	-	-
Col II	--+	+	+	+	+
		+	+	-	+
		+	-	+	+
		+	+	-	-
		+	-	+	-
		+	-	-	+
		+	-	-	-
Noeud stable	---	-	+	-	-

Si l'on tient compte du théorème I, les seuls cas possibles sont donnés par le tableau III.

Tableau III	signes	Δ	δ	$T\delta - \Delta$
Col I	++-	-	+	+
		-	+	-
		-	-	+
Col II	--+	+	+	+
		+	+	-
		+	-	+
		+	-	-
Noeud stable	---	-	+	-

On peut, comme au paragraphe précédent, reconstituer l'allure des trajectoires au voisinage du point stationnaire (voir appendice D).

Le résultat le plus intéressant est obtenu lorsqu'il existe deux modes normaux complexes à parties réelles positives ($T\delta - \Delta > 0$), et un mode réel négatif ($\Delta < 0$). L'allure des trajectoires est indiqué par la figure suivante

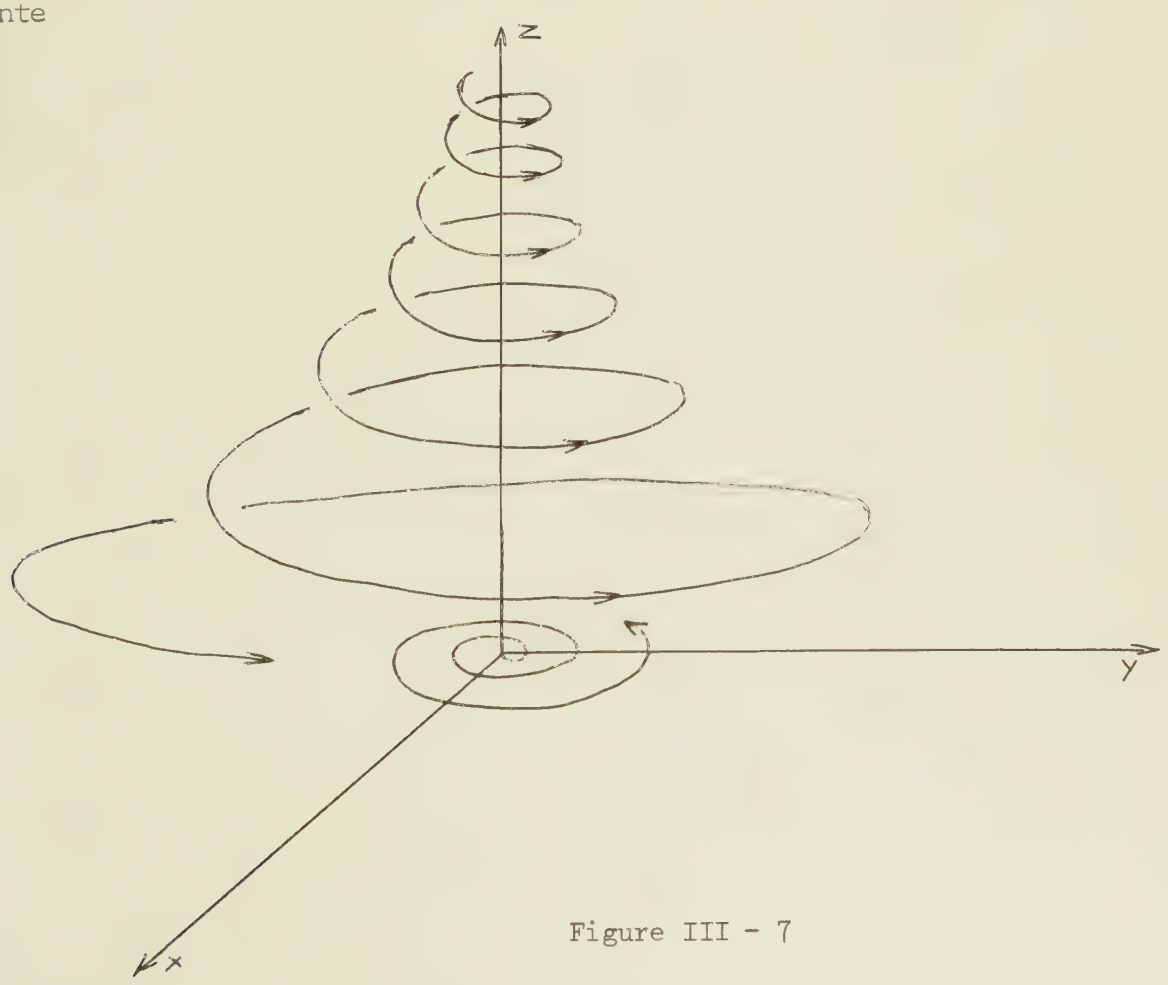


Figure III - 7

Les trajectoires convergent vers le plan (x, y) (mode réel négatif). Dans le plan (x, y), il y a un foyer instable (modes complexes). On peut imaginer que ce cas de figure permet l'existence d'un cycle limite dans le plan (x, y), vers lequel convergerait les trajectoires. Mais rien ne permet de l'affirmer, et de le confirmer mathématiquement. A notre connaissance, aucun schéma réactionnel comportant trois espèces intermédiaires et des étapes mono et bimoléculaires n'a été proposé jusqu'ici comme modèle de cycle limite. En utilisant des procédés que nous verrons par la suite, nous avons pu en trouver un. Le schéma réactionnel suivant donne un cycle limite dans l'espace à trois dimensions (X, Y, Z).

$$\begin{aligned} A + X &\rightleftarrows 2\,X \\ X + Y &\rightleftarrows 2\,Y \\ Y + X &\rightleftarrows 2\,Z \\ X + Z &\rightleftarrows X + B \end{aligned} \qquad |24|$$

Nous l'étudierons au chapitre V.

IV-5 - Conclusion

Nous voyons comment, en ce qui concerne le cycle limite, nous avons pu répondre à la question posée dans l'introduction, à savoir : à quel niveau de complexité ce phénomène peut être obtenu dans un système chimique, et par suite, quelle probabilité a-t-il de se rencontrer dans les systèmes réels. Nous sommes sûrs qu'avec la loi cinétique adoptée, et elle est simple, trois espèces intermédiaires sont nécessaires et suffisantes. C'est là un résultat nouveau qui semble intéressant en vue de l'interprétation de phénomènes oscillant dans les systèmes chimiques, puisqu'ainsi, nous connaissons le prix à payer pour obtenir un cycle limite. Remarquons que nous disposons de trèe peu de renseignements sur le type de schéma réactionnel qui donne, d'une manière générale, des instabilités, si ce n'est qu'ils doivent contenir des étapes autocatalytiques, ou plus généralement, des effets de rétroaction (4, 31).

V - SYSTEMES INHOMOGENES

Nous voudrions étudier ici les phénomènes qui peuvent apparaître lorsqu'on tient compte de la diffusion. Nous avons vu dans l'introduction que dès 1952, TURING avait montré la possibilité d'instabilité d'un état stationnaire homogène par rapport à des perturbations dépendant de l'espace, appelés encore instabilités briseuses de symétrie, qui peuvent conduire à des structures dissipatives spatiales.

On supposera que la diffusion est représentée par la loi de FICK sous la forme

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \qquad |25|$$

Comme précédemment, nous chercherons les conditions d'apparition du phénomène, caractérisé par l'existence d'un état stationnaire homogène, stable par rapport à des perturbations homogènes, mais instable par rapport à des perturbations dépendant de l'espace. Dans ce cas, tant que l'homogénéité du système est préservée, l'état stationnaire est stable, mais si des inhomogénéités apparaissent sous l'effet de fluctuations, alors l'état stationnaire peut devenir instable et les inhomogénéités sont amplifiées, conduisant, peut-être, à une structure spatiale, stabilisée par les contraintes imposées aux bornes du système.

Comme précédemment, nous pouvons utiliser la méthode des modes normaux, mais en envisageant des perturbations de la forme

$$X_i = X_i^s + \alpha_i \, e^{\omega t + \frac{ir}{\lambda}} \qquad |26|$$

λ longueur d'onde de la perturbation.

Le système d'équation différentielle s'écrit

$$\dot{X}_i = f_i (X_j) + D_i \frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2} \qquad |27|$$

Il peut être linéarisé au voisinage d'un état stationnaire pour donner

$$\dot{x}_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s x_j + D_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial r^2} \qquad |28|$$

$$x_i = X_i - X_i^s \qquad x_i \ll X_i^s$$

L'introduction des solutions |26| dans ce système conduit à l'équation séculaire suivante (voir appendice A)

$$\left\| \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s - \delta_{ij}\left(\omega + \frac{D_i}{\lambda^2}\right) \right\| = 0 \qquad |29|$$

Les ω sont les valeurs propres de la matrice

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s - \delta_{ij}\,\frac{D_i}{\lambda^2} \qquad |30|$$

On constate que la diffusion n'intervient que sur les termes diagonaux.

A partir de là, un certain nombre de résultats peuvent être déduits.

V-1 - Résultats généraux

Considérons le cas particulier où tous les coefficients de diffusion sont égaux. Des études antérieures (réf. 4 p. 237) semblent indiquer que cette situation est défavorable à l'existence d'instabilités briseuses de symétrie. On peut en fait montrer que ce résultat est très général, avec la loi de FICK telle que la définit l'équation |25|.

L'équation |29| devient dans ce cas

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right) - \delta_{ij}\left(\omega + \frac{D}{\lambda^2}\right) \qquad |31|$$

soit formellement

$$F\left(\omega_\lambda + \frac{D}{\lambda^2}\right) = 0 \qquad |32|$$

Si l'état stationnaire est stable par rapport à des perturbations homogènes ($\lambda \to \infty$), la fonction F admet des racines dont toutes les parties réelles sont négatives. Puisque cette fonction F ne dépend pas de la diffusion, pour des perturbations inhomogènes, nous aurons

$$R_e\left(\omega_\lambda + \frac{D}{\lambda^2}\right) < 0 \qquad (*)$$

---

* R_e (z) = partie réelle de z

d'où

$$R_e(\omega_\lambda) < 0 \qquad |33|$$

L'état stationnaire est donc stable, même si la perturbation est inhomogène.

Théorème III : dans un système comportant un nombre quelconque d'espèces intermédiaires, lorsque tous les coefficients de diffusion sont égaux, si l'état stationnaire est stable, par rapport à une perturbation homogène (indépendante de l'espace), il est stable par rapport à toute perturbation inhomogène (dépendant de l'espace).

Une instabilité briseuse de symétrie est donc exclue.

V-2 - Systèmes à une espèce intermédiaire

Le résultat obtenu pour l'état homogène (stabilité) conjointement au théorème précédent, implique que l'état stationnaire sera toujours stable.

V-3 - Système à deux espèces intermédiaires

On démontre dans ce cas le théorème suivant (appendice E)

Théorème IV : dans un système contenant deux espèces intermédiaires, lorsqu'on ne fait intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, aucune structure dissipative correspondant à une instabilité briseuse de symétrie n'est possible. Précisons que ce n'est que dans la mesure où une instabilité briseuse de symétrie est nécessaire à l'obtention d'une structure dissipative, que celle-ci est impossible. Nous sommes en fait dans une situation identique à celle rencontrée pour le cycle limite ; une structure dissipative est un phénomène non-linéaire, donc les équations linéarisées ne nous apportent tout au plus que des conditions nécessaires.

V-4 - Systèmes à trois espèces intermédiaires

L'analyse des modes normaux, en fonction de la longueur d'onde de la perturbation envisagée ne permet pas de conclure à l'impossibilité d'une instabilité briseuse de symétrie (appendice F). Les deux termes importants

sont Δ et $T\delta - \Delta$, définis antérieurement. Nous avons seulement pu établir une condition nécessaire, mais qui est loin d'être suffisante.

Théorème V : une condition nécessaire à l'apparition d'une instabilité briseuse de symétrie, dans un système à trois espèces intermédiaires, les étapes étant mono et bimoléculaires, est que l'un au moins des mineurs princi paux de rang deux soit négatif.

Il s'agit toujours de la matrice

$$\left(\frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_j}\right)_s$$

Il restait à trouver comme pour le cycle limite, un modèle à trois espèces intermédiaires qui donne une structure dissipative spatiale. Malheureusement, les conditions d'apparition d'une instabilité briseuse de symétrie sont extrêmement difficiles à remplir, et nous n'avons pas encore trouvé d'exemple, qui aurait permis de fixer le nombre minimal d'espèces nécessaires. Rappelons que le modèle de TURING en comporte six. Le problème est donc plus complexe qu'il ne l'était pour le cycle limite.

VI - CONCLUSION

Nous avons donc montré qu'un système chimique ouvert, évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que des étapes mono et bimoléculaires , ne peut donner naissance à une structure dissipative temporelle ou spatiale s'il ne contient que deux espèces intermédiaires. Trois constituants autorisent l'existence d'une structure temporelle, et une structure spatiale ne semble pas interdite ; mais aucun exemple n'a pu être trouvé pour cette dernière. Ceci montre bien la difficulté d'analyse et d'obtention de ces phénomènes, alors même que nous nous donnons tous les paramètres.

Que dire alors de la difficulté de trouver et d'interpréter un résultat expérimental de structure dissipative chimique !.

UTILISATION D'UN ORDINATEUR DIGITAL DANS L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES

SIMULATION DES SYSTEMES CHIMIQUES

I - INTRODUCTION

L'étude analytique des équations cinétiques a mis en évidence plusieurs difficultés mathématiques ; d'abord la détermination des états stationnaires, puis le calcul des modes normaux. Enfin, la trajectoire même du système ne peut généralement pas être déterminée analytiquement. Des méthodes numériques sont nécessaires.

Grâce à l'utilisation d'un ordinateur digital*, nous avons réalisé un ensemble de programmes destinés à faciliter l'étude d'un jeu quelconque de réactions élémentaires.

Un premier programme, qui utilise des méthodes numériques classiques, permet la détermination systématique des états stationnaires pour divers jeux de constantes de vitesses, leur type (noeud, foyer, col, etc.) et leur stabilité, conformément aux résultats du chapitre précédent.

Un deuxième programme utilise les facilités de visualisation dont nous disposons. Un écran à mémoire permet la visualisation de la trajectoire du système dans un espace à deux ou trois dimensions. Ce programme fonctionne en mode conversationnel. L'opérateur fournit comme données un jeu de paramètres caractérisant un système d'équations différentielles. Il peut modifier chacun des paramètres indépendamment. Il peut alors calculer les points stationnaires, leur type, ou effectuer une intégration numérique approchée, avec visualisation de l'évolution du système, la trajectoire apparaissant simultané-

* D.E.C. PDP 8/I 8 kmots de 12 bits.

ment sur l'écran. La boucle de traitement opérateur - ordinateur - écran - opérateur est ainsi réalisée. Le gain de cette boucle s'est avéré très intéressant dans la recherche de certains comportements, alors qu'une intégration systématique complète et précise eut été longue, hasardeuse et éventuellement couteuse. En effet, il est possible d'obtenir rapidement une intégration approchée du système d'équation différentielle qui donne l'allure d'une trajectoire, puis de modifier un paramètre et de recommencer l'intégration au vu du premier résultat ; ou bien, après avoir calculé la position d'un état stationnaire qui se trouve être un noeud stable, modifier un paramètre pour voir s'il ne devient pas un foyer stable, etc.. Ceci peut permettre de s'apercevoir rapidement qu'un calcul donné est sans intérêt, alors qu'une intégration complète eut demandé du temps. C'est ce programme qui nous a permis de trouver le modèle de cycle limite |24| au chapitre précédent.

Enfin, nous avons réalisé un programme de simulation des systèmes chimiques dans le temps et dans l'espace. Ce chapitre lui est consacré.

SIMULATION PAR UNE METHODE DE MONTE-CARLO

Une étude analytique comme celle des modes normaux, n'apporte aucune information sur l'évolution effective du système au-delà d'une instabilité. Elle ne nous donne que la tendance à évoluer du système au voisinage d'un état stationnaire. Quand le système s'éloigne d'un état stationnaire instable, où va-t-il ? Soit vers un état stationnaire stable, soit vers une trajectoire limite fermée, soit il "diverge" totalement, se transformant en un tout autre système*. Dans bien des cas, il est donc souhaitable de connaître la trajectoire effective du système dans l'espace des espèces chimiques. En d'autres termes, comment intégrer les équations différentielles que l'on peut associer à un schéma réactionnel donné ?

Quelle que soit la méthode utilisée, elle devra satisfaire aux exigences suivantes :

- Pouvoir suivre dans le temps et dans l'espace l'évolution d'un système chimique, siège d'un ensemble quelconque de réactions élémentaires (sans adaptation du programme d'un schéma à un autre).

---

* Lorsque par exemple, une concentration augmente indéfiniment; il est bien évident qu'expérimentalement, ceci sera combattu par d'autres phénomènes dont nous n'avons pas tenu compte dans les équations.

- Pouvoir étudier des systèmes ouverts, soumis éventuellement à divers types de contraintes sur les concentrations.

Les méthodes numériques ne nous ont pas paru satisfaisantes, car elles exigent une adaptation au problème étudié, et nécessitent, pour être efficaces, l'utilisation d'un ordinateur puissant.

Nous avons choisi de simuler les systèmes chimiques par une méthode de MONTE-CARLO. Certains travaux avaient déjà été réalisés par cette méthode.

II - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

En 1963, L.J. SCHAAD (32) a présenté un modèle statistique simple dont le principe est le suivant : un tableau contient des uns et des zéros. On tire au hasard un nombre qui détermine un élément du tableau. Si c'est un un, on le remplace par un zéro, si c'est un zéro on l'y laisse. Tous les T tirages, on compte les un. On comprend bien que la réaction du premier ordre

$$(1) \rightarrow (0)$$

est simulée. S'il y a plusieurs constituants, on peut leur affecter les chiffres 1, 2, 3 etc. ou prendre plusieurs tableaux. Une réaction du deuxième ordre est simulée en faisant deux tirages. Lorsqu'il y a plusieurs réactions, on exécute n_1 tirages pour la première, puis n_2 pour la seconde etc.. A partir des nombres n_1, n_2, etc., on peut remonter à la constante de vitesse. Pour obtenir une précision de 1 à 2 % environ, il faut utiliser un tableau important. L'auteur s'est limité à 10^4 "particules". Il faut donc un grand nombre de mémoires. Cette méthode est certainement assez lourde pour les systèmes complexes (voir aussi réf. 34).

Un deuxième modèle statistique a été proposé par P. LINDBLAD et H. DEGN (33).

A partir des données représentant les concentrations et les constantes de vitesses, on calcule la probabilité p_i de chaque réaction élémentaire. Un nombre entre zéro et un est tiré, soit n ; supposons que trois réactions soient possibles. Leurs probabilités sont p_1, p_2 et p_3. Considérons alors l'axe des probabilités, sur lequel nous alignons les probabilités p_1, p_2, p_3 comme le montre la figure suivante.

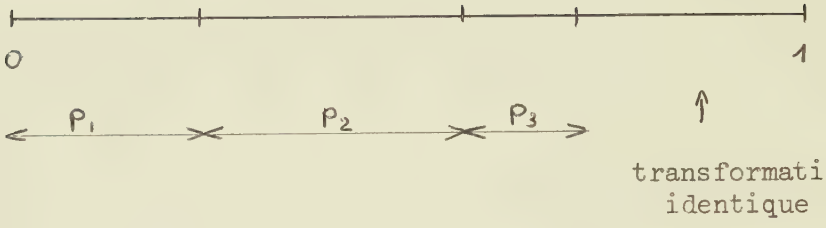


Figure IV - 1

Le nombre n tiré détermine un point sur cet axe, donc une réaction. Ce sera la $j^{ième}$ réaction si les inégalités suivantes sont vérifiées

$$\sum_{i=1}^{j-1} P_i < n < \sum_{i=1}^{j} P_i$$

Les concentrations sont alors modifiées, et les probabilités recalculées. Cette méthode offre le principal avantage de nécessiter beaucoup moins de mémoires que celle de SCHAAD. La précision obtenue est du même ordre. Les temps de calcul anoncés par les auteurs sont néanmoins très importants (10 à 20 h). Nous ne connaissons pas les performances intrinsèques de leur calculateur. Ces temps peuvent s'expliquer par le fait qu'après chaque réaction, il faut recalculer les probabilités.

Il faut préciser que toutes ces méthodes, comme celle que nous utiliserons, ne conduisent pas à une solution identique à celle obtenue par les équations différentielles déterministes. DARVEY, STAFF et NINHAM (35, 36) ont montré que les résultats stochastiques et déterministes tendaient d'autant plus l'un vers l'autre que le nombre de "particules" envisagé était plus grand. Les résultats de SCHAAD, LINDBLAD et DEGN montrent qu'avec 10^4 particules, la concordance est déjà acceptable.

III - PRESENTATION D'UN MODELE DE SIMULATION

Le temps de calcul est un des facteurs essentiels qui intervient dans les méthodes de MONTE-CARLO, comme dans les méthodes numériques. Il est donc important d'utiliser les méthodes les plus rapides possibles, compte tenu de la machine dont on peut disposer. C'est pourquoi, nous avons entièrement rédigé le programme en Langage assembleur. Ceci augmente le temps de mise au point, mais accroît considérablement l'efficacité du programme.

III-1 - Evolution du système dans le temps

Soit N le nombre de particules que peut contenir le système*. Considérons un axe des concentrations sur lequel sont alignés des segments dont la longueur est proportionnelle au nombre de particules qu'ils représentent. Chaque espèce a un segment propre

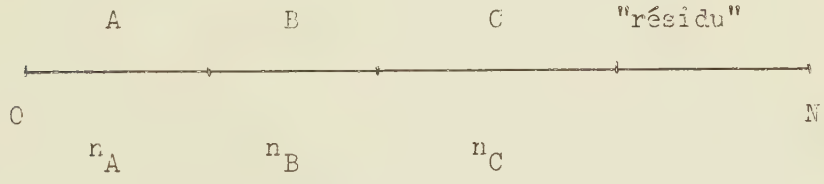


Figure IV - 2

On tire au hasard un nombre sur cet axe**. Il détermine l'espèce qui a été tirée ; la probabilité de tirer l'espèce A est donc, d'après la figure précédente, proportionnelle à la longueur du segment A, donc au nombre de particules n_A de l'espèce A. Deux tirages sont effectués pour obtenir un couple de constituants. Nous disposons d'une table qui contient la liste des opérations à effectuer lorsque un certain couple a été tiré - on dira, lorsqu'un

---

* Le nombre sera couramment 2^{24} (plus de 16 10^6)

**On utilise une méthode de congruence qui génère une chaîne de nombres pseudo-aléatoires d'une période 2^{34}.

certain évènement s'est produit -. Ces opérations consisteront en général à ajouter ou à enlever un certain nombre de particules d'une espèce donnée.

Par exemple, considérons un système qui contient n_A particules d'une espèce A et n_B particules d'une espèce B. Si, à chaque fois qu'un tirage donne l'espèce A, nous enlevons w particules A et ajoutons w particules B, nous réalisons la réaction

$$A \rightarrow B$$

dont la constante de vitesse dépend, entre autre, de w.

Considérons un système contenant trois espèces A, B, C. Si, à chaque fois que deux tirages successifs donnent le couple (A, B) ou (B, A), nous enlevons w particules de A et w particules de B pour ajouter w particules de C, alors nous réalisons la réaction

$$A + B \rightarrow C$$

Il nous faut donc, pour définir un schéma réactionnel, indiquer toutes les opérations à effectuer. Ceci est réalisé par une série "d'instructions" ou "d'ordres", donnés de la manière suivante

$$A\ B = A\ +w\ B\ -w \qquad |3|$$

Cette écriture conventionnelle signifie que lorsque deux tirages consécutifs donneront le couple (A, B) ou (B, A), il faudra ajouter w particules à l'espèce A et en enlever w à l'espèce B.

On voit sur la figure IV-2, apparaître un pseudo-constituant appelé "résidu ", de telle sorte que la somme du nombre de particules,pseudo-constituant compris, soit égale à N. Il est possible qu'un tirage donne ce pseudo-constituant, et que l'on ait à réaliser une opération lorsque le couple (A, "résidu") est tiré. Ceci sera indiqué par l'écriture suivante

$$A = \ldots.$$

qui ne comporte qu'un seul symbole à gauche du signe égal.

Dans l'exemple |3|, w représente un nombre de particules dont on choisit la valeur. Ceci sera explicité au moment du calcul des constantes de vitesses.

A partir des règles d'écriture ainsi définies, il est possible de représenter la réaction chimique.

La réaction du deuxième ordre

$$2\,A \rightarrow B \qquad |5|$$

sera décrite de façon très simple

$$A\,A = A - 100\,B + 50 \qquad (w=50)$$

L'écriture d'une réaction du premier ordre est plus compliquée. Soit la réaction

$$A \rightarrow B \qquad (w=50) \qquad |6|$$

Supposons que le système ne contienne que A et B (et le "résidu"). Il faut que chaque fois qu'un tirage donne A, w particules A soient transformées en B. L'écriture des opérations portant sur des couples de tirages, il faut envisager tous les couples où A intervient, soit

A A
A B
A "résidu"

La série des instructions décrivant l'étape |6| sera donc

$$A\,A = A - 100\,B + 100$$
$$A\,B = A - 50\,B + 50$$
$$A = A - 50\,B + 50$$

Comme il est normal, l'évènement (A, A) "déplace" deux fois plus de particules que les autres.

Il n'y a aucune difficulté à décrire des schémas réactionnels complexes au moyen de cette écriture. Ce mode de description des opérations élémentaires offre l'avantage essentiel de permettre de combiner l'écriture de plusieurs étapes élémentaires. Ainsi pour décrire le schéma suivant

$$\begin{aligned} 2\,A &\rightarrow 2\,B \quad (w_1) \\ 2\,A &\rightarrow 2\,C \quad (w_2) \end{aligned} \qquad |7|$$

On n'écrira pas

$$A\,A = A - w_1\,B + w_1$$
$$A\,A = A - w_2\,C + w_2$$

mais seulement

$$A\,A = -(w_1+w_2)\,B + w_1\,C + w_2$$

Ceci s'est avéré très efficace pour minimiser le temps de calcul. Remarquons également que ce mode d'écriture permet de décrire des phénomènes très différents de la réaction chimique.

On définira l'unité de temps par un nombre T_u de couples de tirages.

Calcul des constantes de vitesses

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, ce modèle stochastique ne conduit pas rigoureusement à la même solution que les équations différentielles déterministes

$$\frac{dA}{dt} = -\,k\,A \qquad \text{pour} \quad A \rightarrow \ldots$$

$$\frac{dA}{dt} = -\,k\,A\,B \qquad \text{pour} \quad A + B \rightarrow \ldots$$

Dans notre modèle, la convergence entre les deux courbes d'évolution est commandée par la fraction de particules transformée au cours de chaque opération élémentaire (w/n_A dans l'exemple |6|). Ce rapport sera situé entre 10^{-3} et 10^{-7}. En fait, dans les conditions usuelles, les deux méthodes donnent la même courbe d'évolution.

1 - Cas d'une réaction monomoléculaire

Soit la réaction

$$A \rightarrow B$$

n_A le nombre de particules de A

w la variation du nombre de particules de A au cours d'un évènement élémentaire.

T_u le nombre de couples de tirages effectués par unité de temps.

N le nombre total de particules possible dans le système (on a vu qu'il est en général égal à 2^{24}).

La probabilité pour qu'un tirage donne l'espèce A est

$$p_A = \frac{n_A}{N}$$

La variation probable de n_A pour un tirage est donc

$$\delta n_A = - w \frac{n_A}{N}$$

Soit pour un temps Δt (égal par définition à $2 T_u \Delta t$ tirages)

$$\Delta n_A = - w \frac{n_A}{N} 2 T_u \Delta t$$

d'où

$$\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = - \left(\frac{2 w T_u}{N}\right) n_A \qquad |7\text{-a}|$$

La constante de vitesse sera*

$$k_1 = \frac{2 w T_u}{N} \qquad |7\text{-b}|$$

correspondant à l'équation différentielle

$$\frac{dn_A}{dt} = - k_1 n_A \qquad |7\text{-c}|$$

---

* Bien que le résultat obtenu soit correct, le passage de |7-a| à |7-c| demanderait une démonstration plus complète. Il ne faut considérer ceci que comme une façon commode de retrouver |7-b| (33, 35, 36).

2 - Cas d'une réaction bimoléculaire

Soit la réaction

$$A + B \rightarrow C$$

La variation probable de n_A au cours d'un tirage sera

$$\delta n_A = - 2 w \frac{n_A}{N} \frac{n_B}{N}$$

Le facteur 2 provient du fait qu'il y a deux façons d'obtenir le couple (A,B) : A B et B A. D'où la constante de vitesse

$$k_2 = \frac{2 w T_u}{N^2} \qquad |8|$$

Dans le cas d'une réaction du type

$$2 A \rightarrow B$$

cette valeur sera réduite de moitié, soit

$$k'_2 = \frac{w T_u}{N^2} \qquad |9|$$

puisqu'il n'y a qu'une façon d'obtenir le couple (A, A), pour deux tirages consécutifs.

On voit que pour une valeur donnée de la constante de vitesse, il est possible d'utiliser des valeurs différentes de w et T_u, qui interviennent par leur produit. Pour une faible valeur de w et une forte valeur de T_u, le poids de chaque évènement élémentaire est faible et les évènements sont nombreux. Dans ce cas, la courbe d'évolution est régulière, et les fluctuations sont faibles. Nous détaillerons cet effet au chapitre suivant. Au contraire, pour w grand et T_u petit, les courbes cinétiques sont affectées de fluctuations (ou bruit) importantes. Mais le temps de calcul est plus faible car le nombre d'évènements à réaliser est plus faible. Pour des valeurs de w devenant exagérées, la courbe d'évolution pourra être très déformée. La précision et le temps de calcul sont donc en compétition.

III-2 - Evolution du système dans l'espace

Une nouvelle variable intervient quand nous voulons tenir compte de la diffusion : l'espace. Nous ne considèrerons qu'un système unidimensionnel.

La description du système dans l'espace ne peut pas être faite commodément par une variable continue. On le représentera donc par une suite de sous-systèmes homogènes ou "boîtes", accolés, entre lesquels diffusent les espèces.

La diffusion sera réalisée de la manière suivante : chaque fois qu'un constituant est tiré dans une boîte, on enlève 2 w particules dans cette boîte, et on les répartit dans les boîtes adjacentes.

Calcul de la constante de diffusion

Soit n_i le nombre de particules de l'espèce envisagée dans la boîte i. Un nombre égal de tirages est effectué dans chaque boîte. La variation probable de n_i après un tirage sur chacune des boîtes, est due à plusieurs contributions

$- 2 w \frac{n_i}{N}$ pour un tirage dans la boîte i

$+ w \frac{n_{i+1}}{N}$ " " " i+1

$+ w \frac{n_{i-1}}{N}$ " " " i-1

Soit au total

$$\delta n_i = \frac{w}{N} (n_{i+1} + n_{i-1} - 2 n_i)$$

d'où, par unité de temps

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta t} = \frac{2 w T_u}{N} (n_{i+1} + n_{i-1} - 2 n_i) \qquad |10|$$

Or, on peut montrer (appendice G) que la loi de FICK pour une variable d'espace discrète prend, en première approximation, la forme

$$\frac{dn_i}{dt} = D (n_{i+1} + n_{i-1} - 2 n_i) \qquad |11|$$

où D est le coefficient de diffusion. En identifiant |10| et |11|, on obtient

$$D = \frac{2\,w\,T_u}{N}$$

si l'unité de longueur est l'intervalle entre deux boîtes. Si L boîtes représentent l'unité de longueur, le coefficient de diffusion prend la forme

$$D = \frac{2\,w\,T_u}{N\,L^2} \qquad |12|$$

(voir appendice G).
Il va sans dire que la loi de FICK sous la forme

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 n}{\partial r^2}$$

sera d'autant mieux représentée par une variable discrète, que le nombre de boîtes sera plus élevé. Malheureusement, le temps de calcul est à peu près proportionnel au nombre de boîte. Il apparaît donc, là encore, la nécessité d'un compromis entre précision et rapidité.

La description des opérations élémentaires conduisant à la simulation de la diffusion est rendue possible par l'écriture suivante

A + n apparaissant à droite du signe égal

se réferre à la concentration de A dans la boîte située au rang n à droite de la boîte considérée.

A - n se rapporte à la concentration de A dans la boîte située au rang n à gauche de la boîte considérée.

Considérons un système qui ne contient que l'espèce A ; pour décrire la diffusion de cette espèce, on donnera les instructions

$$\begin{aligned} A &= A - 2w\ A{+}1\ w\ A{-}1\ w \\ A\,A &= A - 4w\ A{+}1\ 2w\ A{-}1\ 2w \end{aligned} \qquad |13|$$

de telle sorte qu'à chaque fois qu'un tirage donne A, dans une boîte donnée, w particules passent de cette boîte vers chacune des boîtes adjacentes.

III - 3 - Conclusion

Nous avons décrit les principes d'une méthode de simulation des systèmes chimiques ay moyen d'une méthode de MONTE-CARLO. Une écriture simple à manipuler permet de décrire aussi bien la réaction chimique, que la diffusion, pour des systèmes tout à fait quelconque.

Le chapitre suivant sera consacré aux applications de cette méthode à l'étude de systèmes dissipatifs chimiques, ce qui permettra d'apprécier ses possibilités et ses performances.

APPLICATIONS DE LA METHODE DE SIMULATION

Ce chapitre a pour but de montrer les possibilités de cette méthode dans l'étude de divers systèmes évolutifs, et particulièrement des systèmes dissipatifs chimiques. Nous verrons qu'elle permet d'obtenir des résultats originaux que ne peuvent fournir les méthodes numériques classiques.

Un premier paragraphe sera consacré à la description du mode d'utilisation du programme et à ses performances (rapidité, capacité) (§ I).

Nous montrerons ensuite dans quelles conditions s'effectue la simulation des réactions élémentaires et quels problèmes elle pose. Ceci sera appliqué à la simulation du modèle de LOTKA, sur lequel nous montrerons l'effet des fluctuations (§ II).

En troisième lieu, nous indiquerons les problèmes que pose la simulation de la diffusion (§ III).

Puis nous étudierons le modèle de cycle limite proposé antérieurement (chapitre III) (§ IV).

Enfin, nous présenterons les résultats obtenus dans la simulation d'une structure spatiale particulière (états stationnaires multiples), qui nous a permis de faire une comparaison avec les résultats d'une méthode numérique .

I - UTILISATION DU PROGRAMME ET PERFORMANCES

A) Descriptions des entrées

Examinons les diverses données nécessaires au fonctionnement du programme.

1 - la durée

Elle indique le nombre d'unités de temps pendant lequel le système doit évoluer.

2 - L'unité de temps

Elle est donnée sous la forme de deux nombres, n'ayant pas de signification physique, mais dont le produit représente le nombre de couples de tirages à effectuer par unité de temps (Tu).

3 - Le nombre de boîtes du système

4 - Le nombre de constituants du système

5 - L'état initial du système

On donne divers renseignements sur le nombre de particules de chaque espèce.

- "Concentrations homogènes" :

Exemple :

A 2000

Le programme défini l'espèce A et lui donne la valeur 2000*. Cette valeur est étendue dans tout le système s'il comporte plusieurs boîtes.

- "Concentrations hétérogènes" :

Exemple :

A 2000 1

---

* Soit, par convention 2000×2^{12} particules.

signifie que la concentration de A vaut 2000 dans la boîte 1.

6 - Contraintes

Il est possible de fixer une concentration en un point du système, pour toute la durée de l'évolution.

L'écriture suivante, donnée au moment voulu

A 2000 1

signifie que la concentration de A doit être maintenue à la valeur 2000 dans la boîte 1.

En fait, cette valeur est réajustée périodiquement. Le premier nombre de l'unité de temps donne l'intervalle (en nombre de tirages) en deux réajustements. Nous avons vérifié que cette façon de procéder donne des résultats corrects, les concentrations variant très peu entre deux réajustements.

7 - Réactions

Nous avons déjà vu la manière doit sont décrites les opérations permettant de simuler l'évolution d'un système chimique. Voici un exemple d'écriture

X Y = X -2000 A 100 Y+2 50

Lorsque deux tirages consécutifs donneront le couple (X, Y) ou(Y, X), on enlèvera 2000 particules à X, dans la boîte où a eu lieu le tirage, on augmentera de 1000 le nombre de particules de A dans cette même boîte et on ajoutera 50 particules à Y dans la boîte située au deuxième rang à partir de la boîte considérée (vers les numéros croissants).

8 - Mesures

On désigne enfin, par leur nom, les espèces dont on veut obtenir les concentrations dans le temps et dans l'espace.

Ces résultats peuvent être donnés sur télétype, perforateur ou bandes magnétiques.

Un programme de visualisation permet par la suite de tracer les courbes obtenues et d'effectuer diverses opérations de dépouillement. Les

résultats sont accessibles sur bande magnétique au moyen d'un programme écrit en langage FORTRAN, si un traitement est envisagé.

Remarques

- Le sous-programme qui génère des nombres aléatoires exige qu'on lui donne le premier nombre de la suite, à partir duquel sont générés les nombres suivants. Au début de chaque calcul, le programme donne l'état du générateur.

- Dans les ordres de concentrations, contraintes et réactions, l'apparition d'un symbole a pour effet de définir celui-ci si il est nouveau et de l'identifier si il a déjà été rencontré. Une variable qui apparaît pour la première fois, dans les ordres de réactions, est supposée avoir une concentration nulle (nombre de particules).

Divers exemples de données seront présentées à l'occasion des études ultérieures.

B) Précision et bruit

Une des caractéristiques essentielles des méthodes de MONTE-CARLO est leur nature stochastique ; une incertitude entâche donc les résultats. Ainsi, dans la méthode que nous avons développée, la concentration apparente d'une espèce, mesurée par des tirages, est une quantité fluctuante. Les courbes d'évolution obtenues présentent donc un "bruit", aussi bien dans le temps que dans l'espace. L'amplitude moyenne du bruit est directement fonction du nombre de tirages pour unité de temps. Ainsi, les deux exemplessuivants sont cinétiquement équivalents, mais le second donne un bruit plus faible.

$T_u = 1000$ $\qquad$ $A = A - 100$

$T_u = 4000$ $\qquad$ $A = A - 25$

Dans le second, l'effet de chaque évènement élémentaire est plus faible, mais le nombre d'évènements est plus grand.

Le niveau moyen du bruit est à peu près proportionnel à $(T_u)^{1/2}$; ce qui signifie que pour réduire le bruit de moitié, il faut quadrupler le nombre de tirages, donc le temps de calcul.

Le bruit, dans cette méthode, est fondamentalement différent de l'erreur dans les méthodes numériques, précisément grâce à sa nature stochastiques. C'est un des principaux avantages de cette méthode par rapport aux

méthodes numériques qui peuvent être à la merci d'erreurs systématiques, si bien qu'il n'est souvent pas possible de calculer une trajectoire approchée, avec un pas grand , sans risquer une divergence rapide. Au contraire, ceci est tout à fait possible avec la méthode de MONTE-CARLO.

Le bruit n'est donc pas, ici, quelque chose de gênant, d'autant plus qu'on peut en règler le niveau. Nous donnerons des exemples par la suite.

Nous verrons également, qu'il est possible d'utiliser le bruit pour connaître le comportement du système vis à vis des fluctuations, ce qui sera particulièrement intéressant au voisinage d'états instables, chose impossible par les méthodes numériques classiques.

C) Temps de calcul

Le temps de calcul dépend directement de la machine utilisée. Dans notre cas, il s'agit d'une machine à mots, disposant d'un accumulateur et son extension, et possédant un temps de cycle de 1,5 µs. Il est probable que des machines plus rapides pourraient exécuter le même programme de cinq à six fois plus vite.

Pour une machine donnée, le temps de calcul dépend de trois facteurs essentiels :

- le niveau de bruit qu'on accepte
- le nombre de boîtes du système
- le nombre moyen d'opérations à effectuer lorsqu'un évènement s'est produit.

Le temps de calcul est proportionnel au nombre de tirages par unité de temps. Pour un système à une boîte, il est possible d'effectuer plus de 4.10^5 tirages à la minute. L'étude complète d'une cinétique pourra nécessiter de quelques centaines de milliers de tirages, à quelques millions de tirages.

Le temps de calcul est à peu près proportionnel au nombre de boîtes, mais augmente un peu moins vite que lui, ce qui permet d'atteindre 6.10^5 tirages par minute et par boîte, au-delà de 20 boîtes. On pourra ainsi effectuer 12.10^3 tirages par minute avec un système de 50 boîtes.

Le temps de calcul augmente aussi, mais peu, suivant le nombre d'opérations moyen à effectuer lorsqu'un évènement s'est produit ; ceci dépend donc de la nature du problème étudié.

Au total, le temps de calcul pourra varier de quelques secondes à quelques heures.

D) Limites de capacités

Il est intéressant de remarquer, que malgré la petitesse de la mémoire centrale (8 Kmots de 12 bits), des problèmes importants peuvent être traités.

Ou pourra étudier, par exemple, un système comportant 10 constituants dans 100 boîtes (1000 variables), les réactions étant décrites par 18 évènements de 5 opérations en moyenne.

II - APPLICATIONS A LA CINETIQUE FORMELLE - MODELE DE LOTKA

Il est intéressant de voir comment se comporte la simulation des étapes élémentaires, en particulier lorsque le niveau de fluctuation est très élevé, ce qui se produit lorsque le nombre d'évènements (tirages) devient très faible.

Considérons la réaction du premier ordre

$$A \rightarrow B$$

L'état initial sera défini par

$$A = A_o$$
$$B = 0$$

Une unité de temps comporte T_u couples de tirages. Chaque fois que l'espèce A est tirée, nous diminuons le nombre de particules A de la valeur w. D'après les règles d'écriture vues précédemment, cette réaction sera décrite par les instructions suivantes

$$A = A - w$$
$$A\ A = A - 2w$$

Les figures V-1 à V-4 donnent la concentration de A en fonction du temps sur 500 unité de temps, pour diverses valeurs du rapport w/A_o.

La courbe théorique est donnée par :

$$A = A_o\ e^{-kt}$$

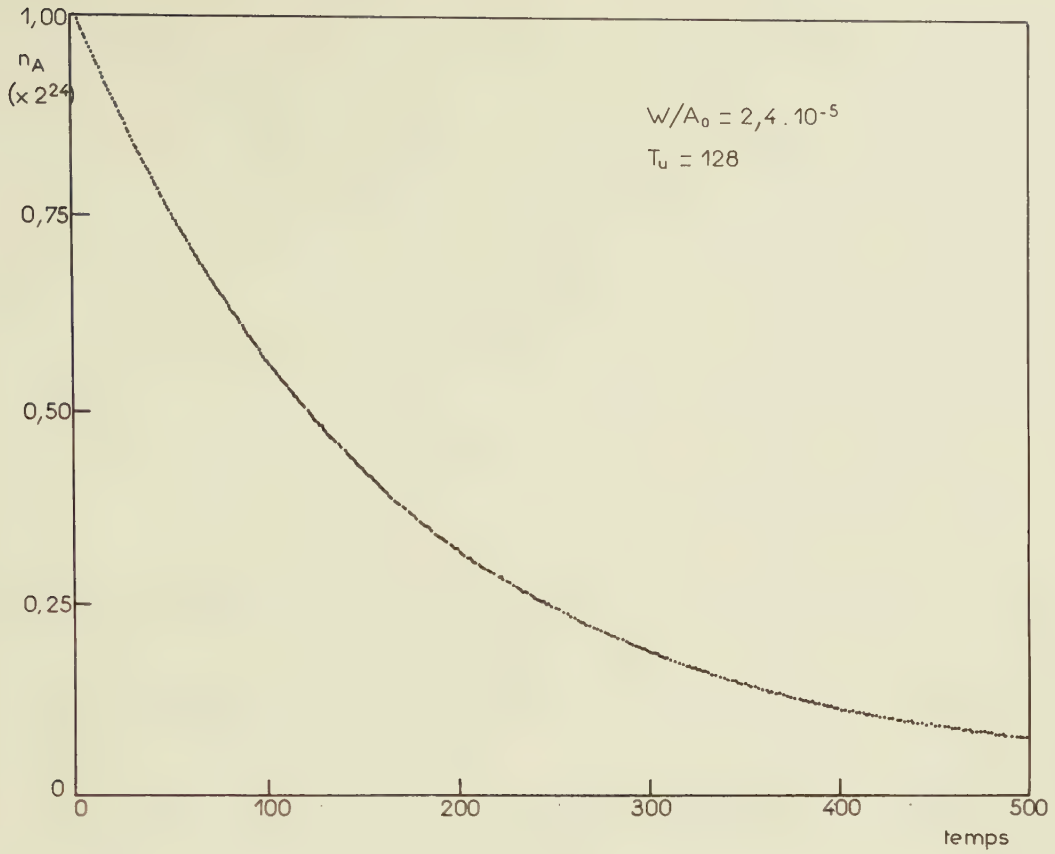


Figure V_1

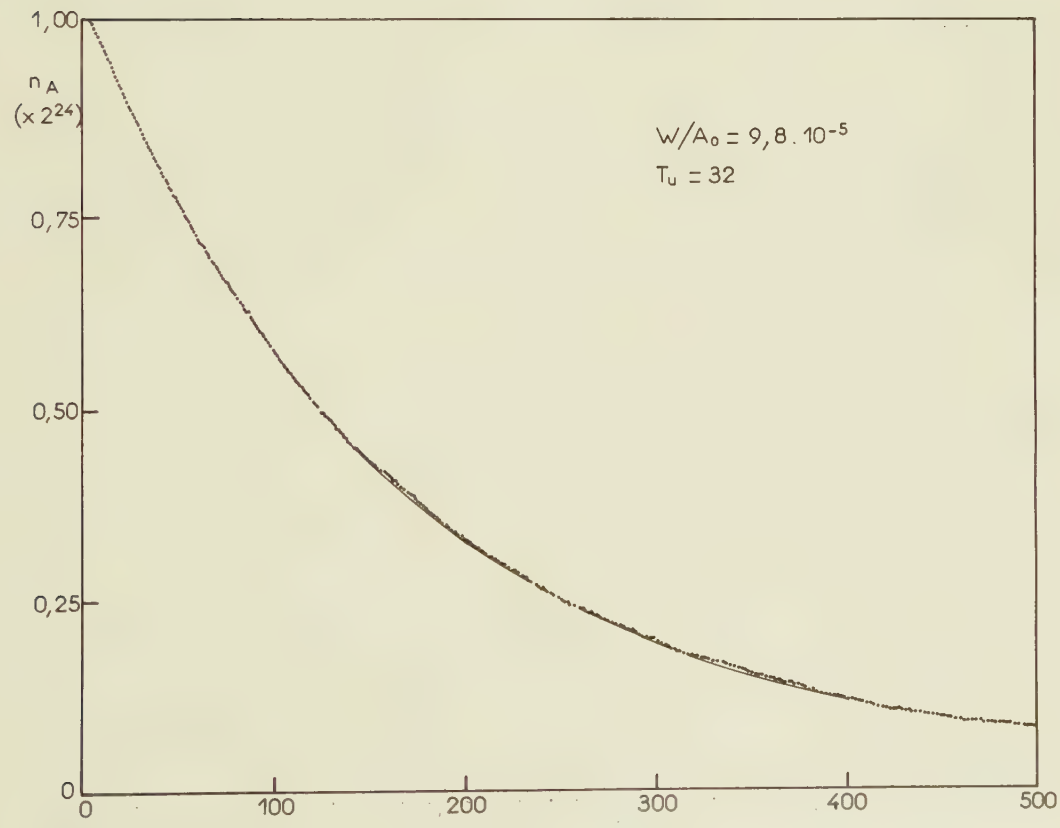


Figure V_2

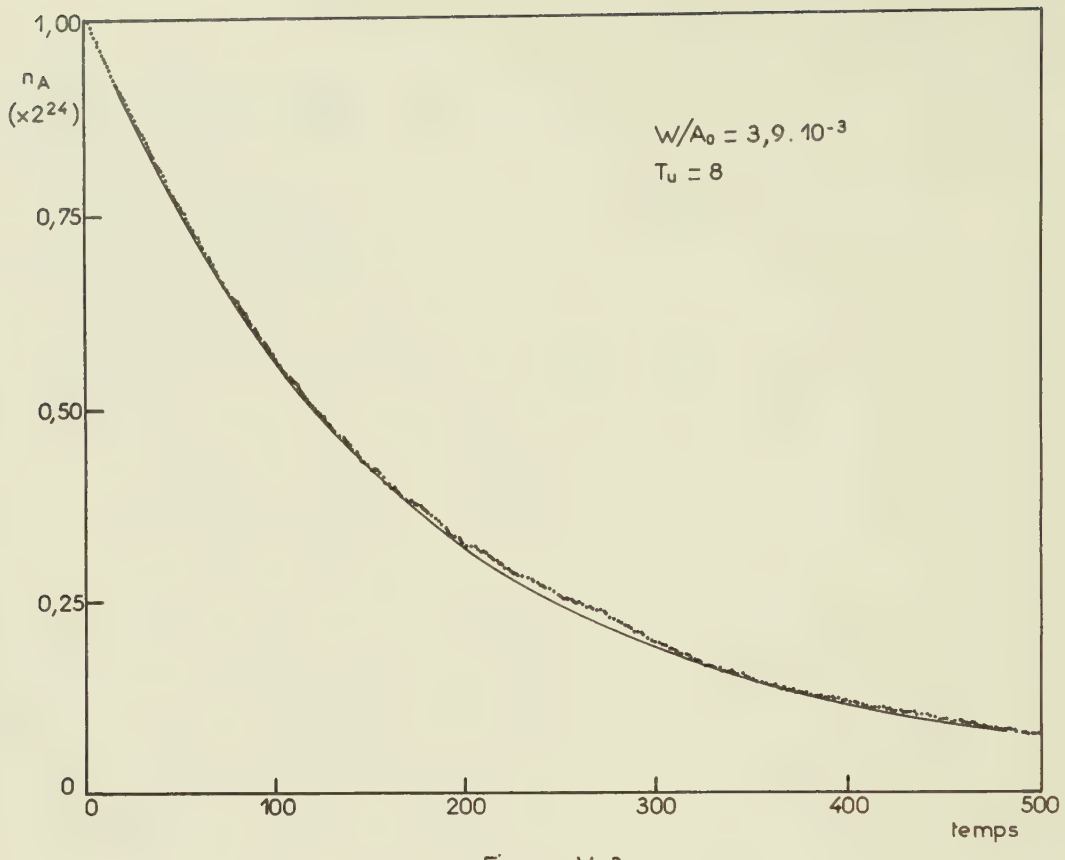


Figure V_3

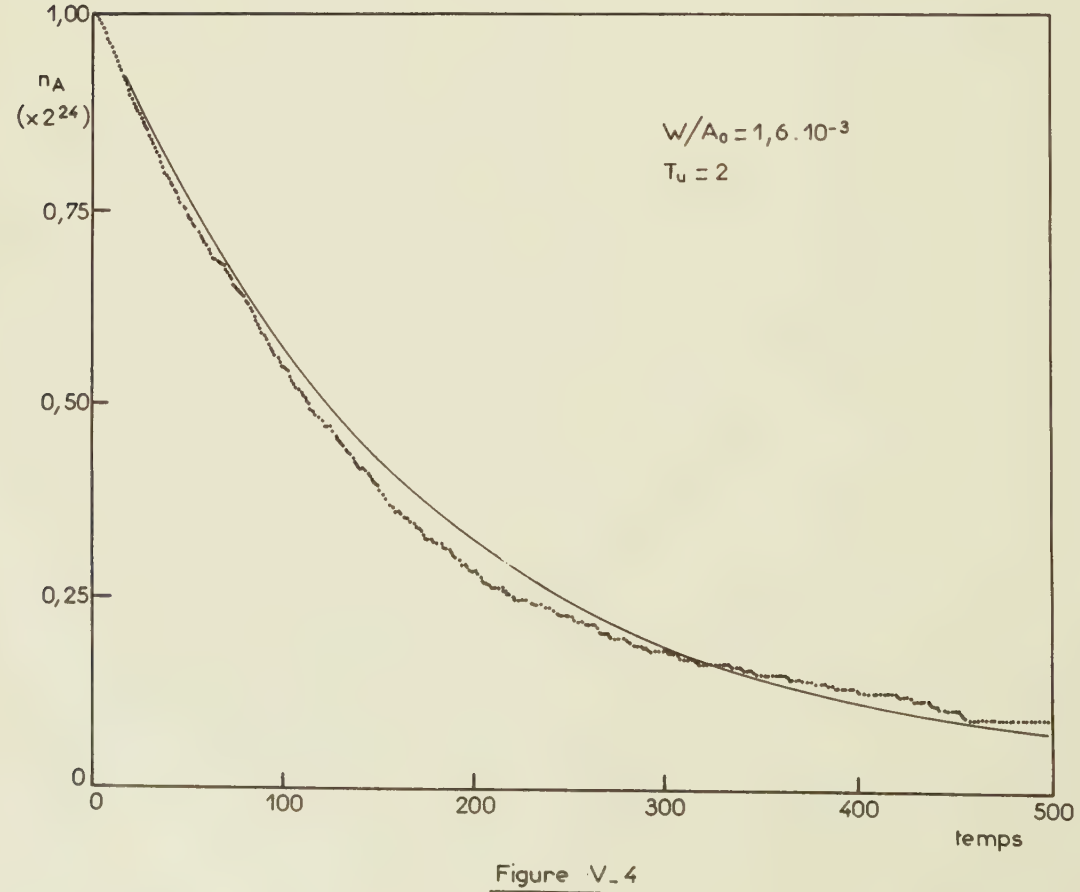


Figure V_4

	Tu	w/A_o	t réel (sec.)(*)
V1	128	$2.4\ 10^{-5}$	16
V2	32	$9.8\ 10^{-5}$	4
V3	8	$3.8\ 10^{-4}$	1
V4	2	$1.6\ 10^{-3}$	0.25

(*) temps de calcul

Comme prévu, la précision est d'autant meilleure que le rapport w/A_o est plus faible. La figure V-1 redonne la courbe théorique avec une erreur qui n'est pas décelable sur la figure, pour une valeur du rapport w/A_o de l'ordre de 10^{-5}. Précisons que le programme permet d'abaisser ce rapport jusqu'à des valeurs inférieures à 10^{-7}.

L'erreur apparaît à peine sur la courbe suivante, est nette sur la courbe V-3 et devient importante sur la figure V-4. On vérifie que le nombre de tirages étant divisé par quatre d'une courbe à l'autre, l'erreur augmente d'un facteur deux environ.

Il faut noter que le résultat V-4 porte sur un nombre très faible de tirages (au total deux mille), et donne un résultat qui serait acceptable, dans bien des cas, pour une courbe expérimentale.

Elle représente néanmoins un cas extrême de calcul qui ne sera généralement pas adopté.

Les mêmes résultats peuvent être obtenus par une réaction du deuxième ordre :

$$2\ A \rightarrow B$$

Le tableau suivant donne les caractéristiques des figures V-5 à V-9.

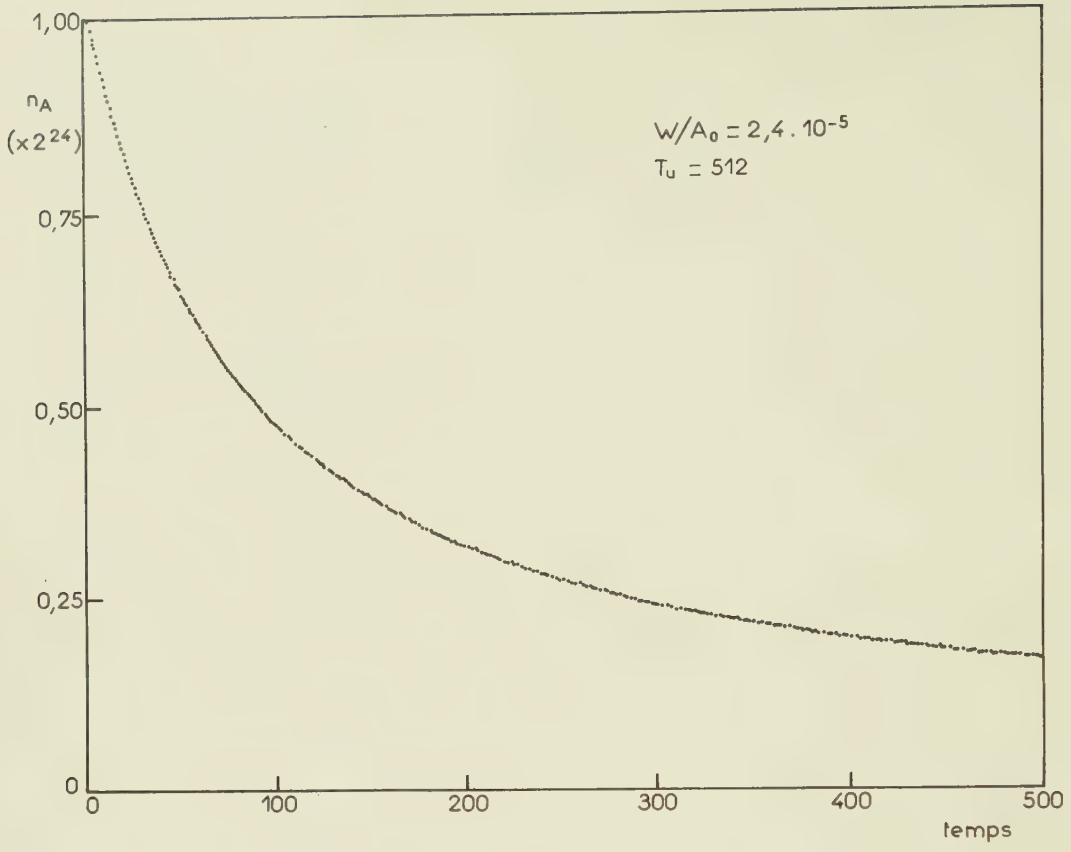


Figure V_5

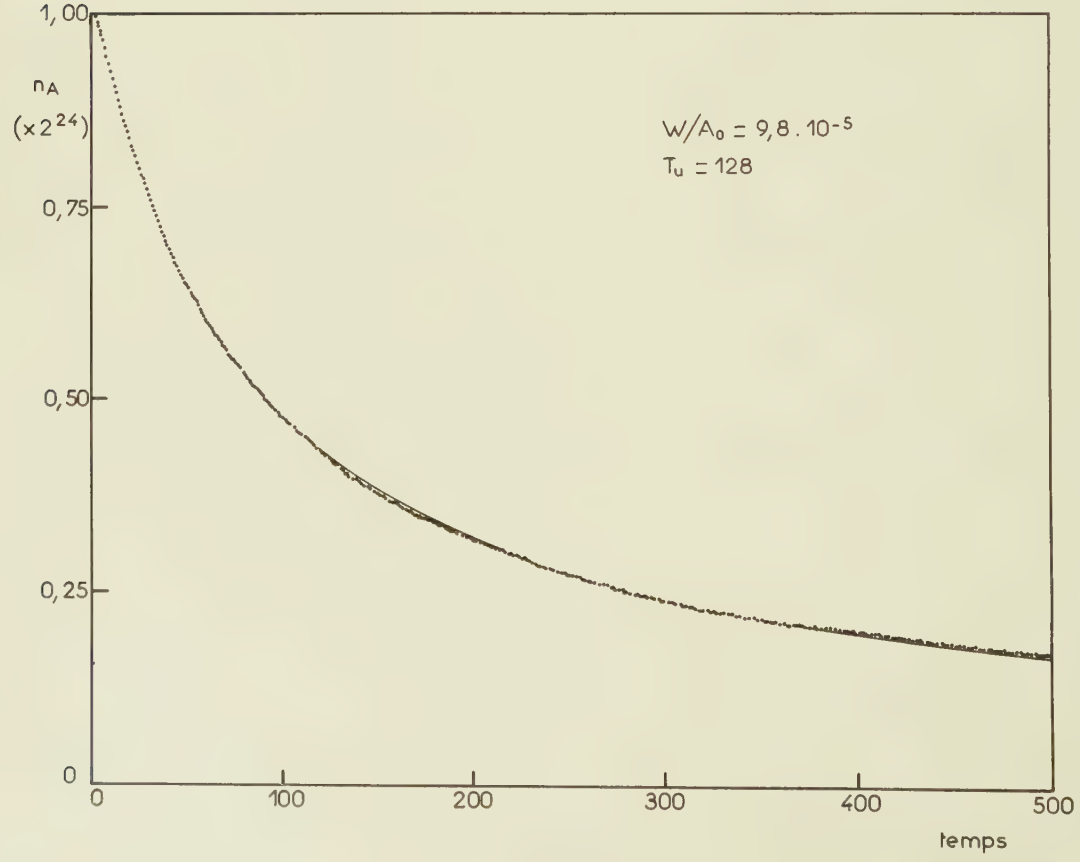


Figure V_6

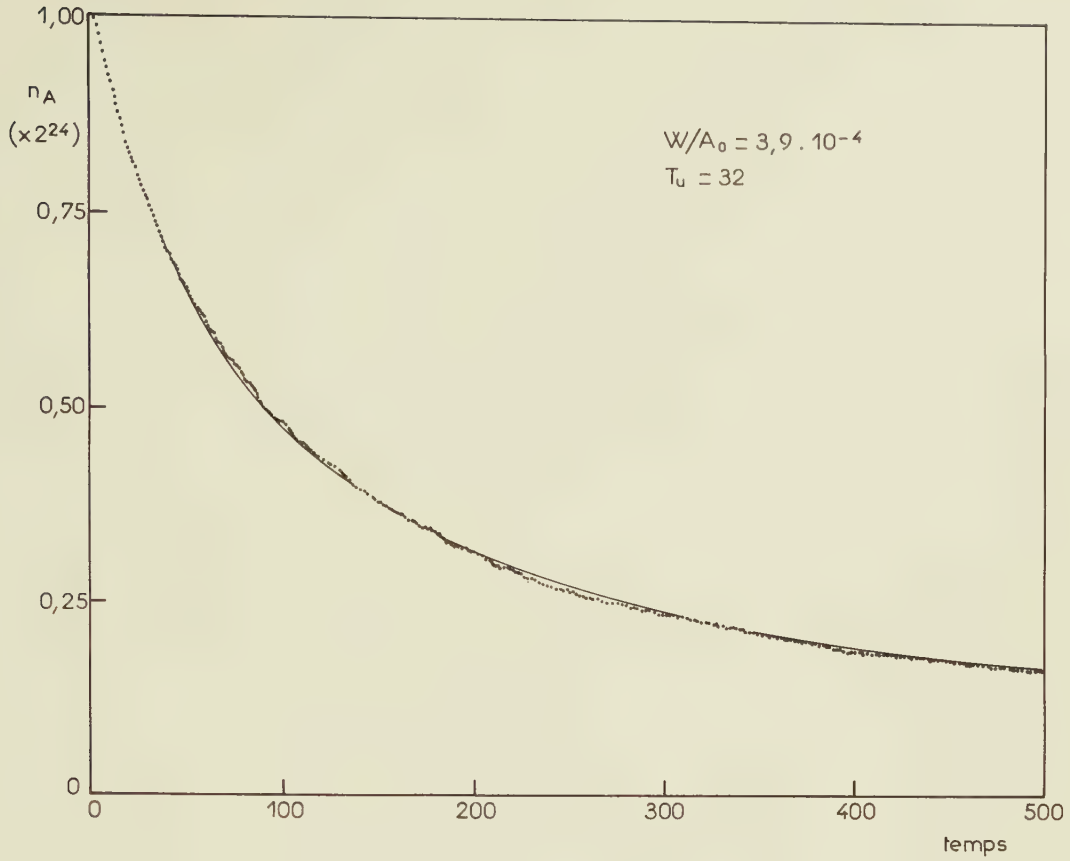


Figure V_7

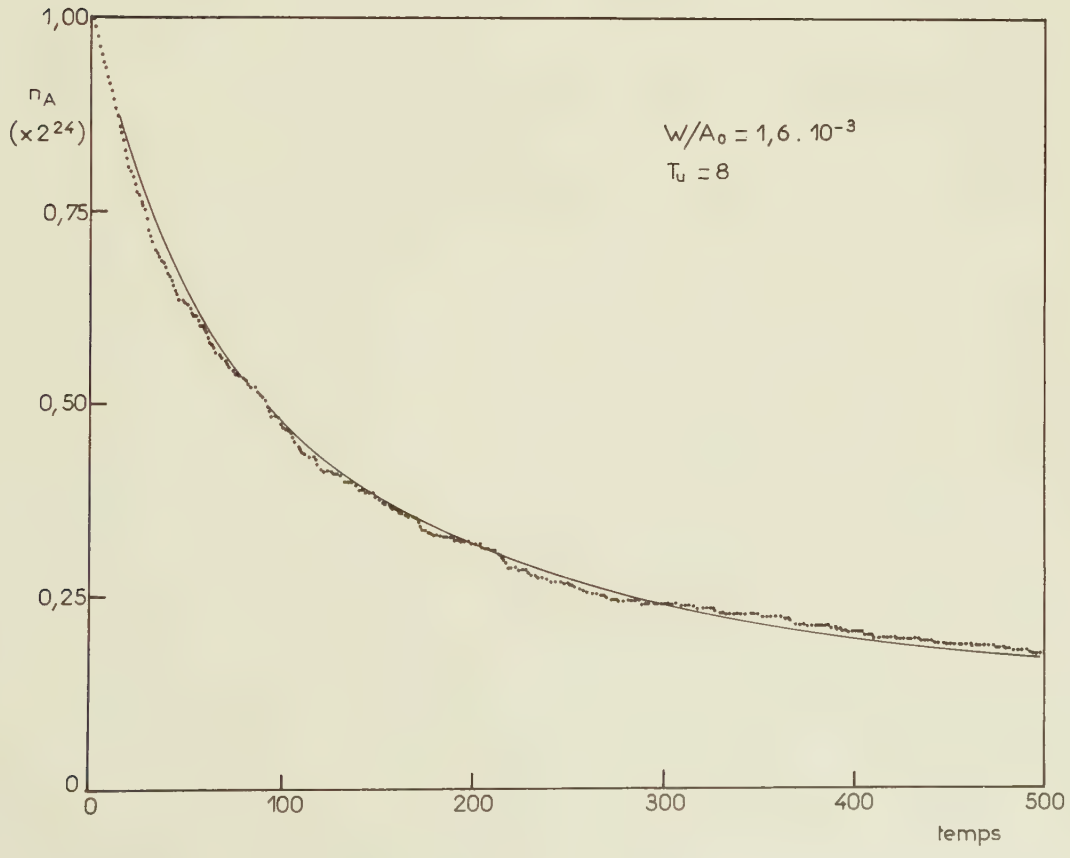


Figure V_8

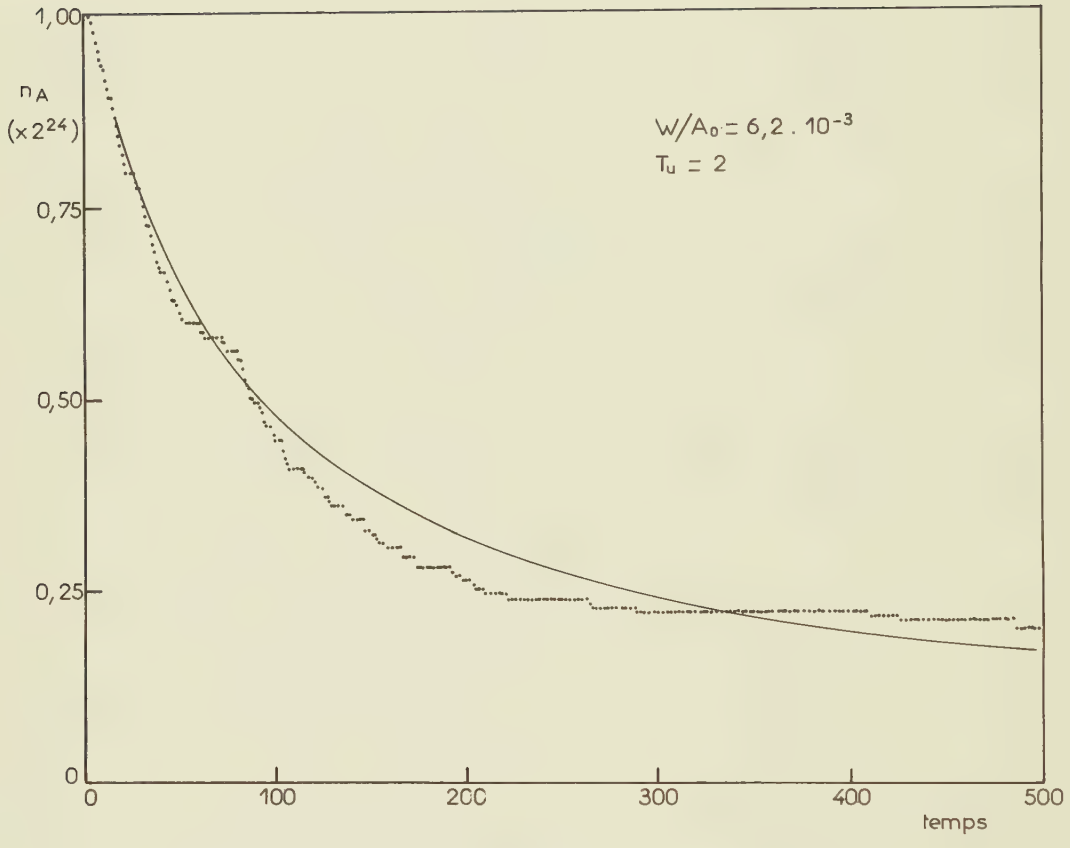

1,00
n_A
$(\times 2^{24})$
0,75
0,50
0,25
0
0
100
200
300
400
500
temps
$W/A_0 = 6,2 \cdot 10^{-3}$
$T_u = 2$

Figure V_9

	Tu	w/A_o	t (sec.)
V5	512	$2.4\ 10^{-5}$	64
V6	128	$9.8\ 10^{-5}$	16
V7	32	$3.9\ 10^{-4}$	4
V8	8	$1.6\ 10^{-3}$	1
V9	2	$6.2\ 10^{-3}$	0.25

Pour un même degré d'avancement, la réaction du deuxième ordre nécessite environ quatre fois plus de tirages, le rapport w/A_o étant donné.

En effet, on utilisera généralement des valeurs du rapport A/N de l'ordre de 0.25. Or, la vitesse de réaction est proportionnelle dans un cas à A/N dans l'autre à $(A/N)^2$; ceci explique le rapport quatre. En fait, cela signifie que T_u étant donné, et à vitesse égale, la valeur de w pour une réaction du deuxième ordre sera quadruplée, et l'erreur s'en trouvera doublée.

Ceci se vérifie sur les figures V-5 à V-9.

Cet ensemble de figures permet de constater qu'il ne faudra pas dépasser des valeurs de w qui modifieraient une concentration de plus de $1°/_{oo}$.

Pour de fortes valeurs de w, l'écart observé entre la courbe théorique et la courbe de simulation, ne se présente pas comme un bruit ou une fluctuation, mais réellement comme une erreur. Ceci est dû à ce qu'entre deux points de la courbe, le nombre de tirages est trop faible - 4 dans le cas extrême -. Physiquement, ceci correspondrait au cas d'un système comportant un nombre très faible de particules, donc où se produirait un nombre très faible de collisions, les temps de relaxation étant alors très grands.

Ce n'est pas la situation couramment rencontrée, bien qu'on puisse songer à utiliser ce programme dans l'étude de telles situations.

En général, le nombre de tirages effectués entre deux unités de temps atteint plusieurs milliers, et l'on obtient bien des écarts qui se présentent comme un bruit. Ceci est illustré par l'étude de réactions équilibrées, comme la suivante (fig. V-10)

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

FLUCTUATIONS A L'EQUILIBRE

$A \rightleftarrows B$

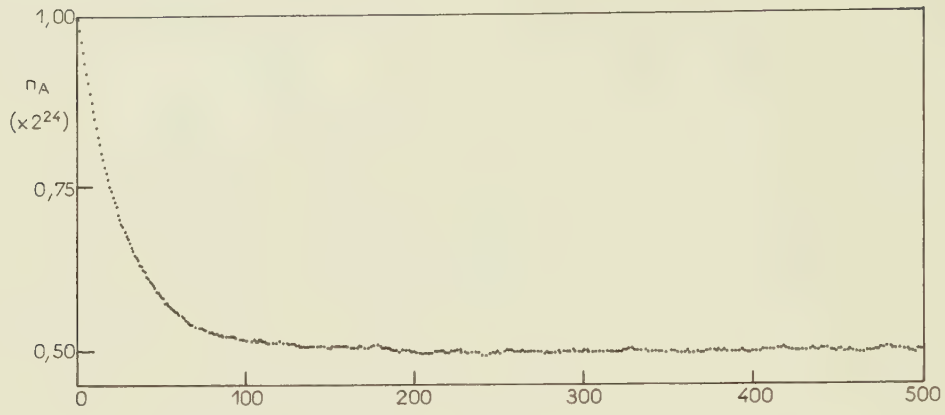


Figure V_10

Figure V_11

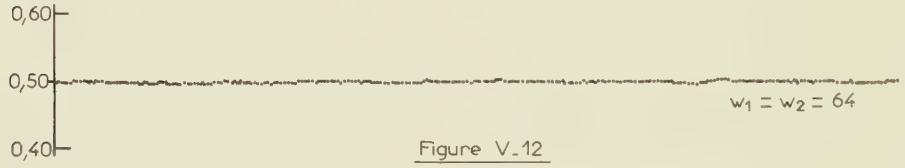


Figure V_12

$2A \rightleftarrows 2B$

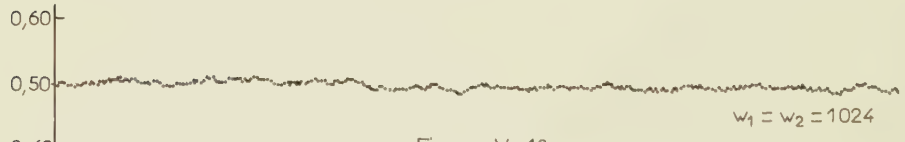


Figure V_13

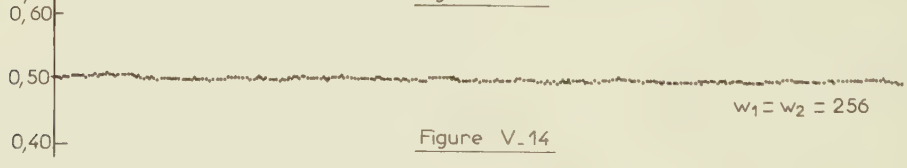


Figure V_14

$2A \rightleftarrows B$

Figure V_15

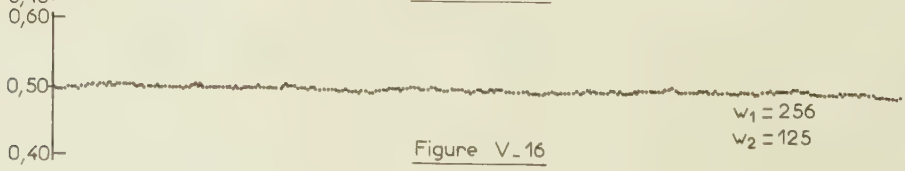


Figure V_16

Les figures V-11 - V-16, donnent une idée des fluctuations à l'équilibre dans les cas suivants :

V-11	w = 256	$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$
V-12	w = 64	
V-13	w = 1024	$2A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2B$
V-14	w = 256	
V-15	w_1 = 1024 w_2 = 500	$2A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B$
V-16	w_1 = 256 w_2 = 125	

On retrouve les résultats précédents, à savoir, l'amplitude du bruit est réduite de moitié quand la valeur de w est divisée par quatre (ex. V-11 et V-12). A vitesse égale, la réaction du deuxième ordre donne un bruit plus important (ex. V-11 et V-13).

Dans les exemples précédents, le bruit qui affecte les courbes cinétiques, apparaît comme un phénomène plutôt nuisible, encore qu'il soit possible de le réduire au niveau voulu. Mais il est possible d'utiliser ces fluctuations. En effet, une des possibilités remarquables de cette méthode de MONTE-CARLO réside dans le fait qu'elle inclut, de par sa nature, une représentation des fluctuations de concentration. Nous ne prétendons pas avoir ici analysé complètement la nature des fluctuations mises en jeu dans ce modèle stochastique. Mais il est permis de penser, qu'en première approximation, les fluctuations qui y apparaissent ont un sens physique. Les tirages qui permettent de simuler l'évolution, ne sont qu'une façon de mesurer la concentration, qui apparaît, par là même, comme fluctuante. Car c'est bien sur les concentrations que s'effectuent les tirages et non sur les probabilités de réactions calculées a priori, comme dans le modèle de LINDBLAD et DEGN.

C'est ainsi que nous avons pu analyser qualitativement le comportement du modèle de LOTKA-VOLTERRA, lorsque les concentrations sont soumises à des fluctuations. Les figures V-17 à 22 représentent l'évolution des concentrations, pour diverses valeurs de l'affinité. Les premières correspondent à l'existence d'un état stationnaire proche de l'état d'équilibre (V-17, 19), puis l'affinité augmentant (par diminution des constantes de vitesse des réactions inverses), des oscillations apparaissent (20, 21). Enfin, lorsque toutes les réactions inverses sont supprimées, les oscillations ne sont plus amorties (22). Dans ce dernier cas, on constate que les oscillations sont irrégulières.

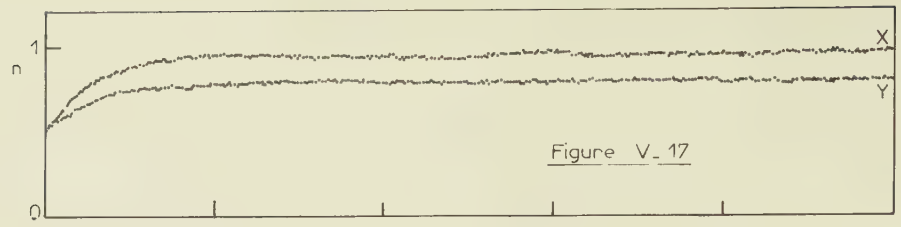


Figure V_17

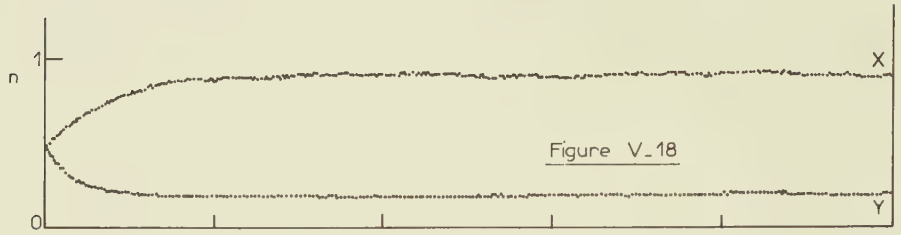


Figure V_18

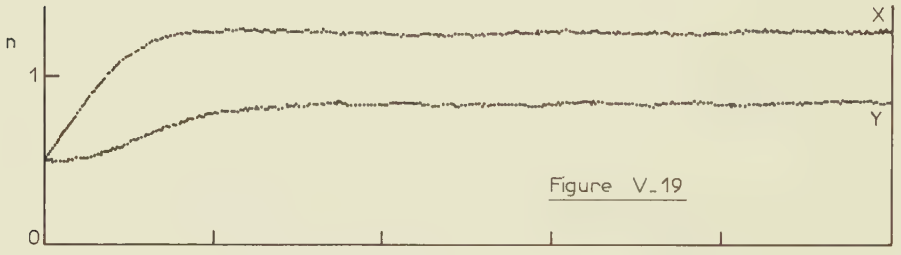


Figure V_19

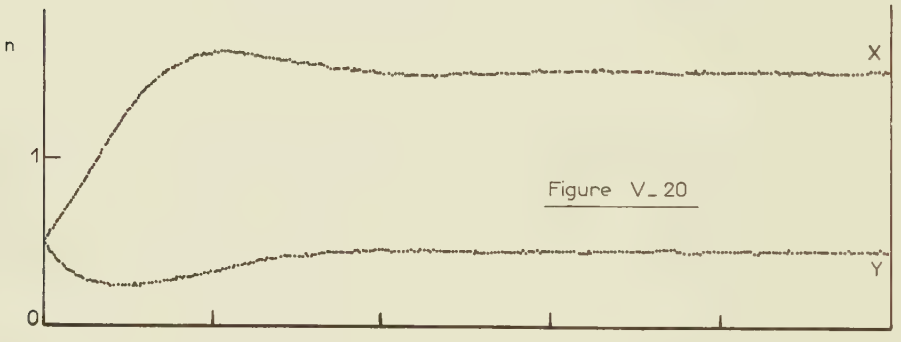


Figure V_20

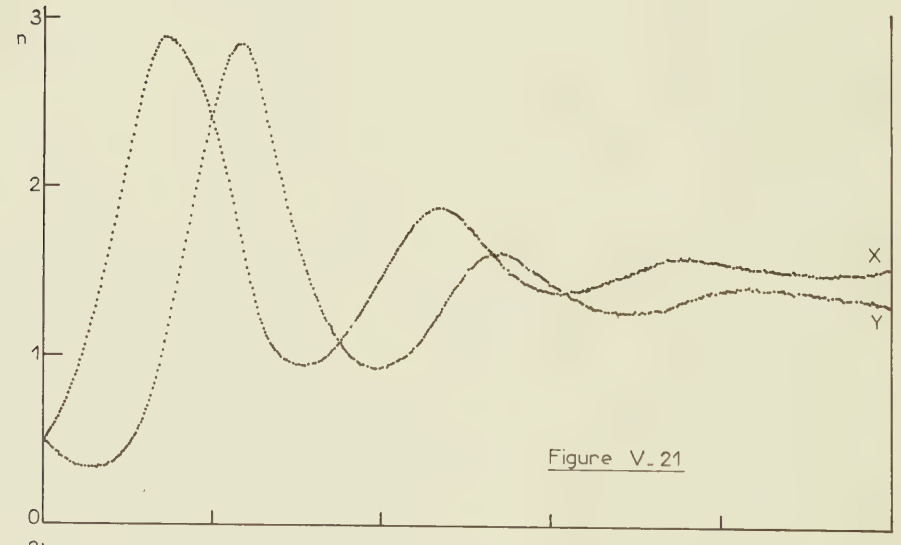


Figure V_21

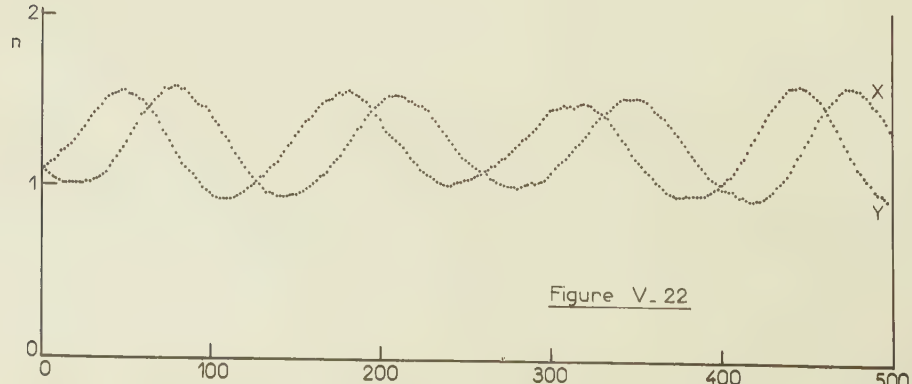


Figure V_22

Ce n'est pas parce que le niveau des fluctuations est élevé ; il est le même que dans les figures V-1 ou 2, 5 ou 6, donc très faible. Mais c'est bien parce que l'état stationnaire est dans un état de stabilité marginale. Les figures V-23 et 24 représentent la trajectoire du système dans le plan (X, Y) des espèces intermédiaires, pour un grand nombre de périodes. Elles montrent de façon spectaculaire et originale, comment se comporte le cycle de LOTKA, vis à vis des fluctuations. Dans la deuxième figure, le niveau des fluctuations est réduit de moitié par rapport à la précédente. Dans les deux cas, la dispersion est énorme et l'on peut presque dire que le système parcourt une trajectoire aléatoire. Nous verrons par la suite comment se comporte le cycle limite, dans la même situation (même niveau de bruit).

Cette méthode de simulation permet donc d'étudier le rôle des fluctuations dans le comportement du système, dans un cas où elles deviennent déterminantes : à proximité d'états stationnaires instables. Dans cette perspective, elle constitue donc un outil intéressant et original dont l'utilisation demande à être poursuivie et approfondie.

III - APPLICATIONS A LA DIFFUSION

Nous voudrions ici faire quelques remarques sur les divers problèmes que pose la diffusion. Les deux difficultés principales résultent de la nature même de la loi de diffusion. On les rencontre également dans les méthodes numériques. La seule particularité due à la méthode est l'existence d'un bruit spatial ou fluctuations dans l'espace.

Tout d'abord, la diffusion est un phénomène lent. Un "accident" se produisant en un point donné se répercute lentement à des distances éloignées. En second lieu, l'utilisation d'une variable d'espace discrète entraîne l'existence d'une erreur qu'il est bon de connaître.

Le premier problème sera facilement compris si l'on représente la diffusion comme une suite de réactions chimiques du premier ordre. Soit A_i l'espèce A dans la boîte i. La diffusion de A dans un système de n boîtes est formellement équivalente à la série des réactions suivantes

$$A_1 \underset{D}{\overset{D}{\rightleftarrows}} A_2 \underset{D}{\overset{D}{\rightleftarrows}} A_3 \underset{D}{\overset{D}{\rightleftarrows}} \cdots\cdots A_{n-1} \underset{D}{\overset{D}{\rightleftarrows}} A_n$$

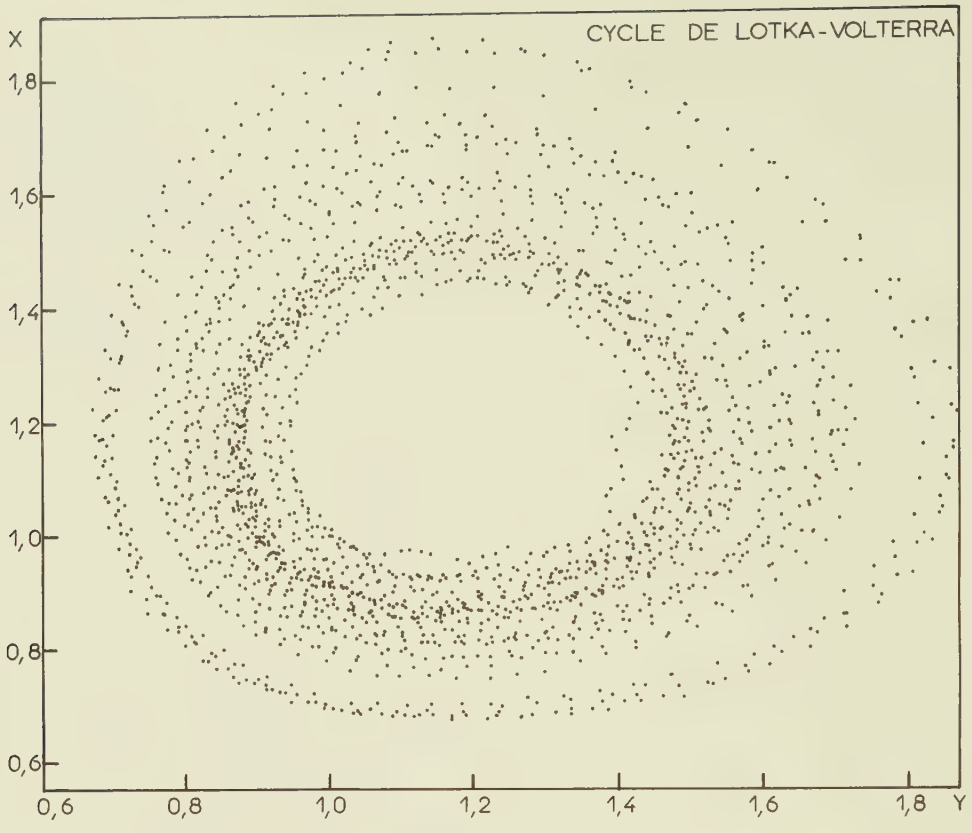


Figure V_23

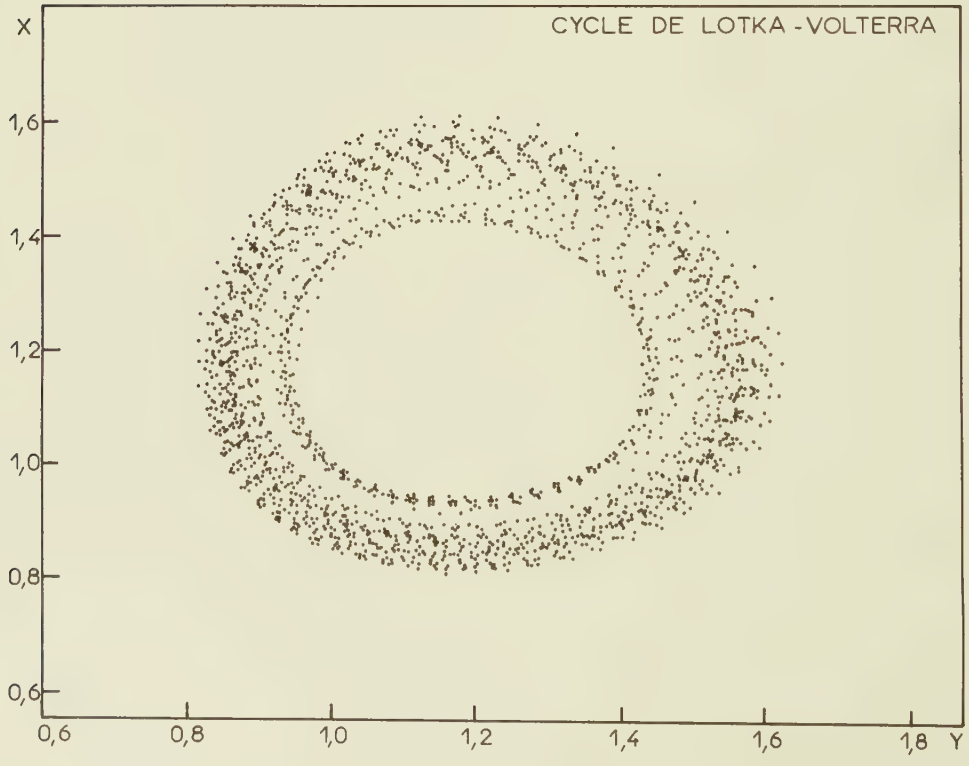


Figure V_24

Supposons d'abord le système en équilibre ($A_i = A \ \forall i$). Puis fixons brutalement la valeur de A_1 à un niveau supérieur. On conçoit très bien que la valeur A_n n'atteindra que longtemps après la nouvelle valeur d'équilibre, surtout si n est grand.

Nous avons testé notre programme sur la simulation d'un système contenant une espèce dont la concentration est fixée aux bornes et qui est consommée, dans le système, par une réaction du premier ordre.

L'équation différentielle correspondante s'écrit :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = - kA + D \ \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} \qquad |1|$$

L'état stationnaire peut être calculé facilement. La forme de la solution est indiquée par la figure suivante

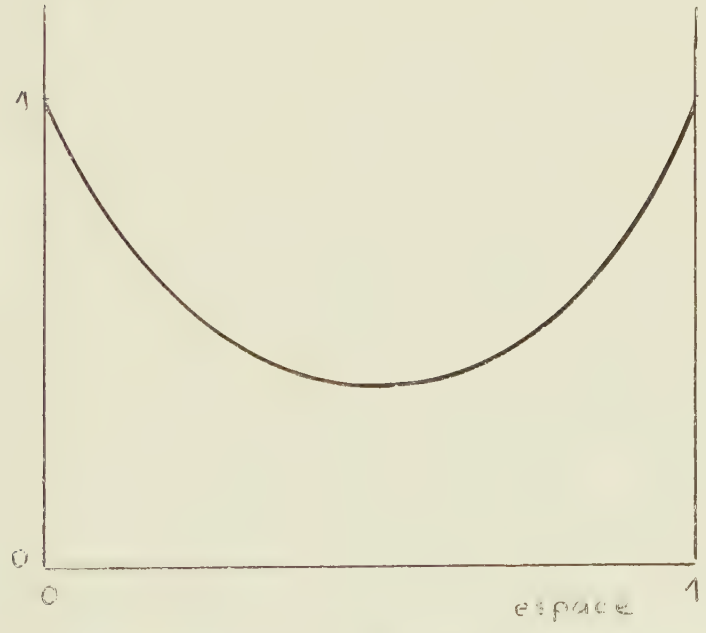
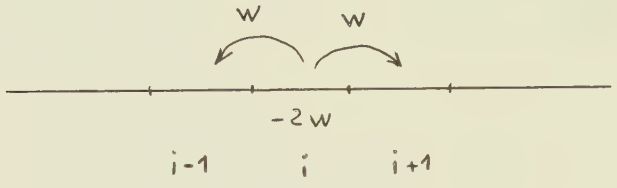


Figure V - 25

L'intégration de l'équation |1|, en partant de l'état stationnaire homogène est très longue, quelle que soit la méthode, numérique ou stochastique.

Dans la méthode stochastique, l'évènement élémentaire qui reconstitue la diffusion peut être schématisé de la manière suivante



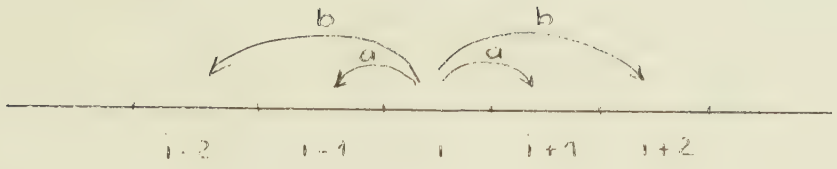
qui indique que 2w particules sont réparties dans les boîtes adjacentes quand l'espèce A est tirée dans une boîte. Il faut un nombre considérable d'évènements de ce type pour que l'état stationnaire soit atteint. Il s'en suit que la simulation de la diffusion nécessite beaucoup plus d'évènements élémentaires que la réaction chimique, c'est-à-dire en fait un "poids" (w) plus important, et ceci, d'autant plus que le nombre de boîtes est plus important (voir |11| chap. IV).

L'exemple précédent peut être décrit par les instructions suivantes

```
A = A -8025 A+1 4000 A-1 4000
A A = A -16050 A+1 8000 A-1 8000
```

dans un système de 21 boîtes, pour atteindre une concentration stationnaire au centre du système de 0,4., lorsque celle des bornes est fixée à un. La constante de vitesse k est proportionnelle à 25, alors que le coefficient de diffusion est proportionnel à 4000, soit un rapport 160 entre les deux. On peut dire que le programme est essentiellement "occupé" à simuler la diffusion.

On pourrait penser représenter la diffusion de manière plus efficace par un schéma du type suivant



Le coefficient de diffusion est alors proportionnel à

$$a + 4\,b \quad \text{(voir appendice G)}$$

Pour les valeurs suivantes de a et b

$$a = 1000$$
$$b = 750$$

On obtiendrait le même effet que la seule valeur 4000 utilisée précédemment. Malheureusement, ceci revient à augmenter l'erreur due à l'utilisation d'une variable d'espace discrète.

C'est le deuxième aspect du problème de la diffusion. Nous avons examiné l'influence du nombre de boîtes dans l'exemple précédent.

Avec 20 boîtes et plus, les résultats sont tout à fait corrects. Avec 11 boîtes au lieu de 21, la concentration stationnaire au centre est supérieure d'environ 2 % à la valeur théorique. Pour un nombre de boîtes plus faibles, l'erreur augmente considérablement. Théoriquement, l'erreur sur l'estimation de la courbure de la courbe, fig. V-25, augmente en raison inverse du carré du nombre de boîtes moins un. Si la concentration varie peu dans l'espace, ou si la courbure est faible, peu de boîtes suffisent. Si, au contraire la concentration est, par exemple, une fonction périodique simple de l'espace (sinusoïdale), il faudra 10 à 20 boîtes pour représenter correctement une période.

En résumé, cette méthode permet sans difficultés de simuler le phénomène de diffusion, si ce n'est que le temps de calcul est considérablement augmenté ; mais il ne faut pas oublier qu'un système contenant quatre espèces

diffusant sur 50 boîtes est en fait un système évolutif de deux cents variables indépendantes.

IV - ETUDE D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE CONDUISANT A UN CYCLE LIMITE

Nous étudions ici le modèle proposé au chapitre III. Comme nous l'avons déjà dit, c'est à notre connaissance le premier modèle de cycle limite proposé dans un système où n'interviennent que des étapes mono et bimoléculaires.

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$\begin{aligned} A + X &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2\,X && (a)\\ X + Y &\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2\,Y && (b)\\ Y + Z &\underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} 2\,Z && (c)\\ X + Z &\underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} X + B && (d) \end{aligned} \qquad |1|$$

ou globalement

$$A \rightleftarrows B$$

En fixant A et B, on fixe l'affinité globale de la réaction, qui est proportionnelle au logarithme du rapport des concentrations de A et B

$$\sim \text{Log}\,\frac{A}{B}$$

Nous prenons les valeurs suivantes des constantes de vitesses

$$k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$$
$$k_{-1} = k_{-2} = k_{-4} = 0{,}1$$
$$k_{-3} = 0{,}05.$$

Les figures V-26 à 28, tracées à partir des résultats d'un calcul numérique (programme décrit au début du chapitre IV), donnent la position de l'état stationnaire en fonction de la valeur de A, B étant pris égal à 0,5. L'origine correspond à l'équilibre, étant dans lequel chaque réaction est équilibrée par la réaction inverse. D'où les concentrations à l'équilibre.

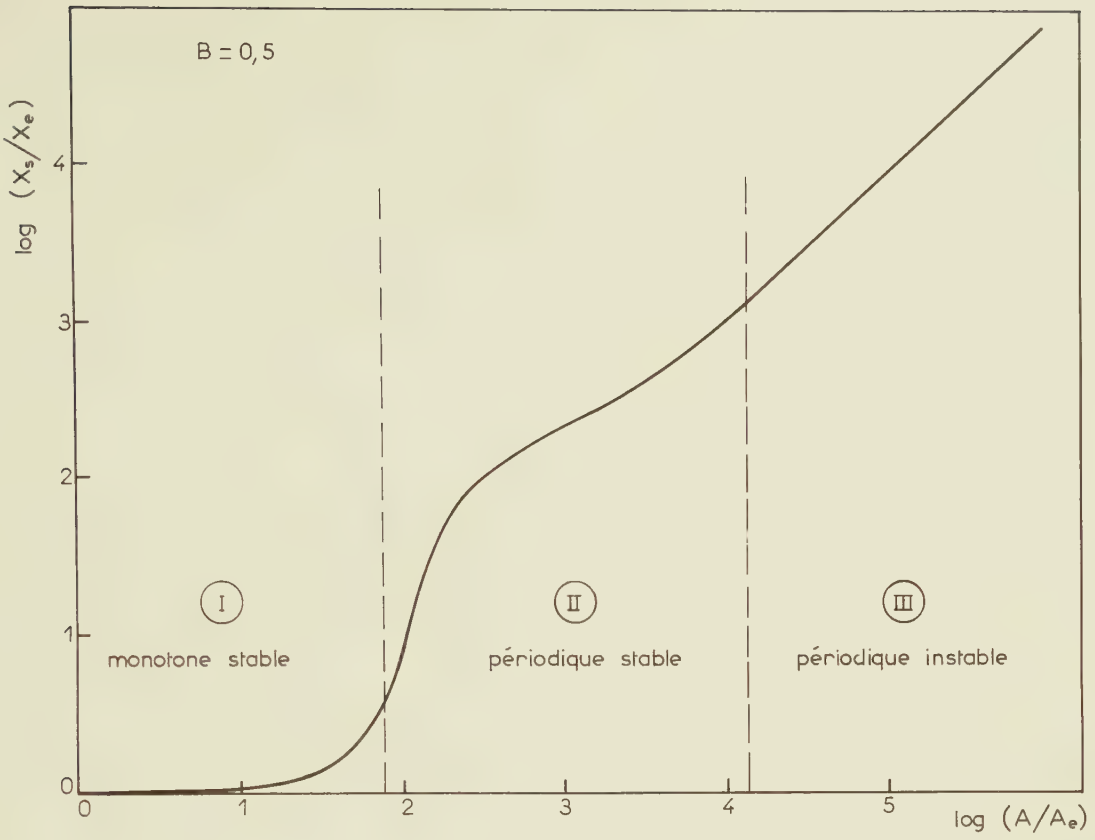


Figure V-26

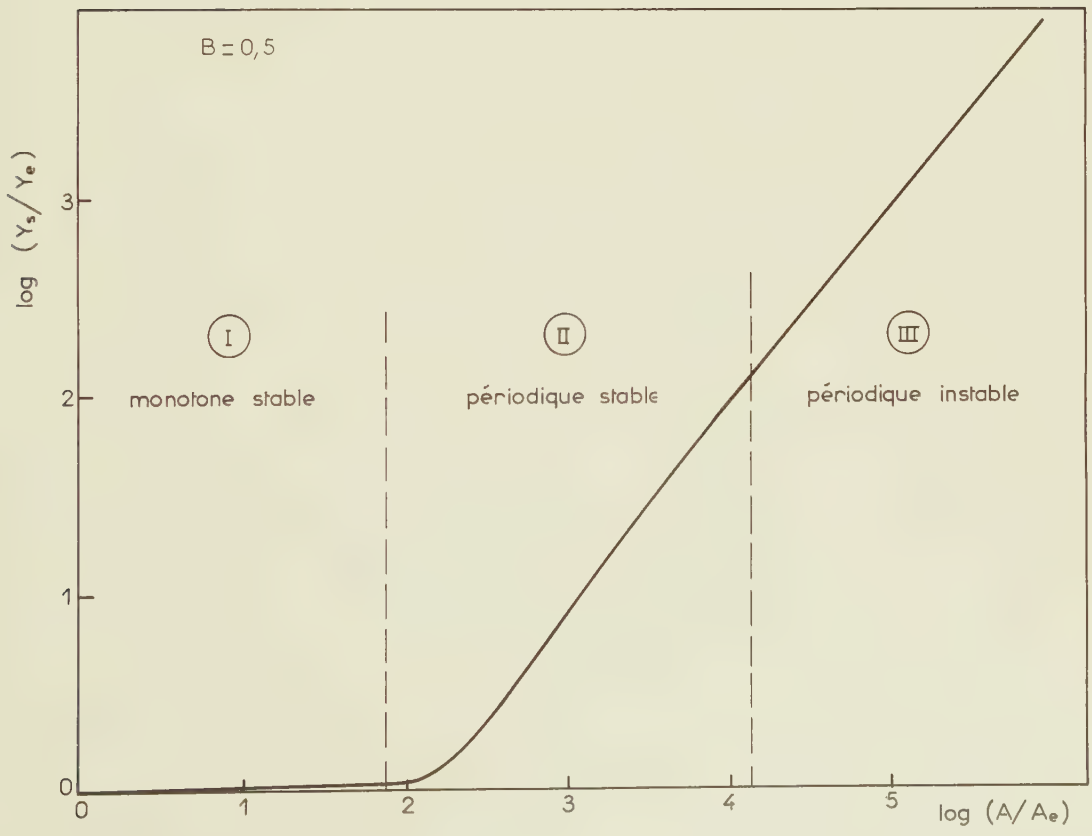


Figure V-27

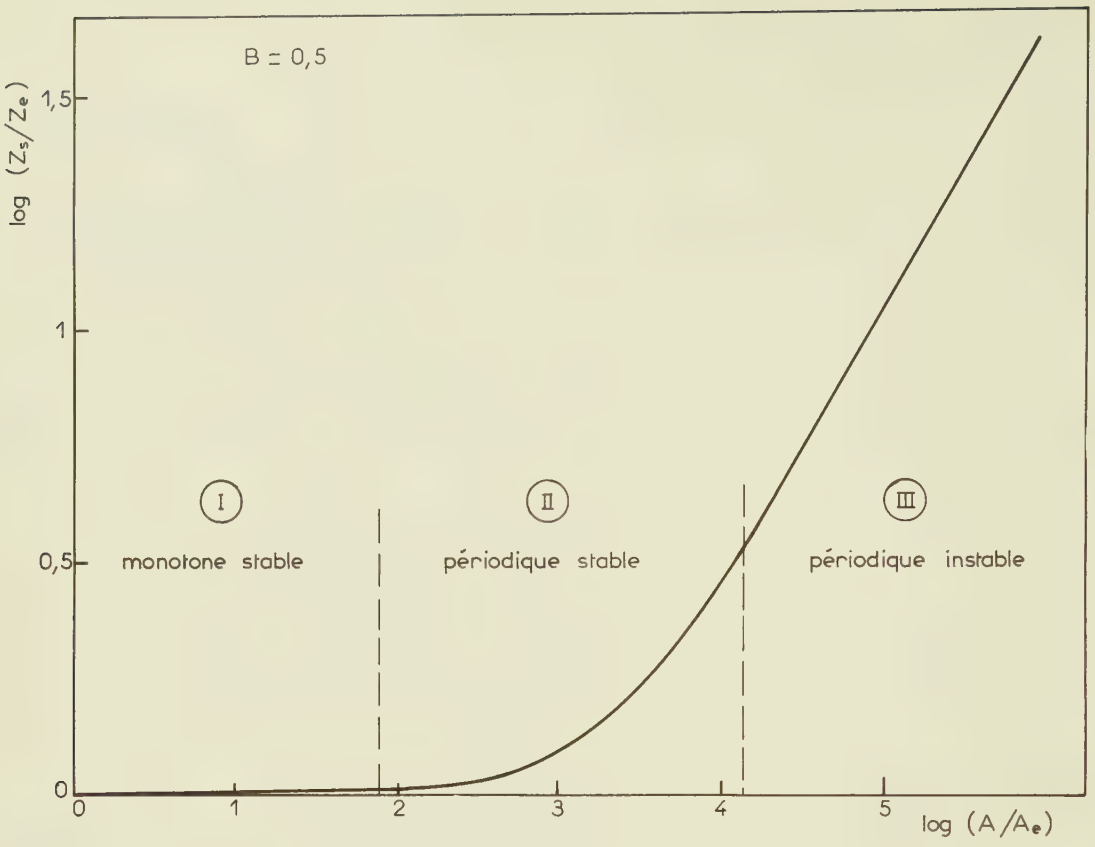


Figure V_28

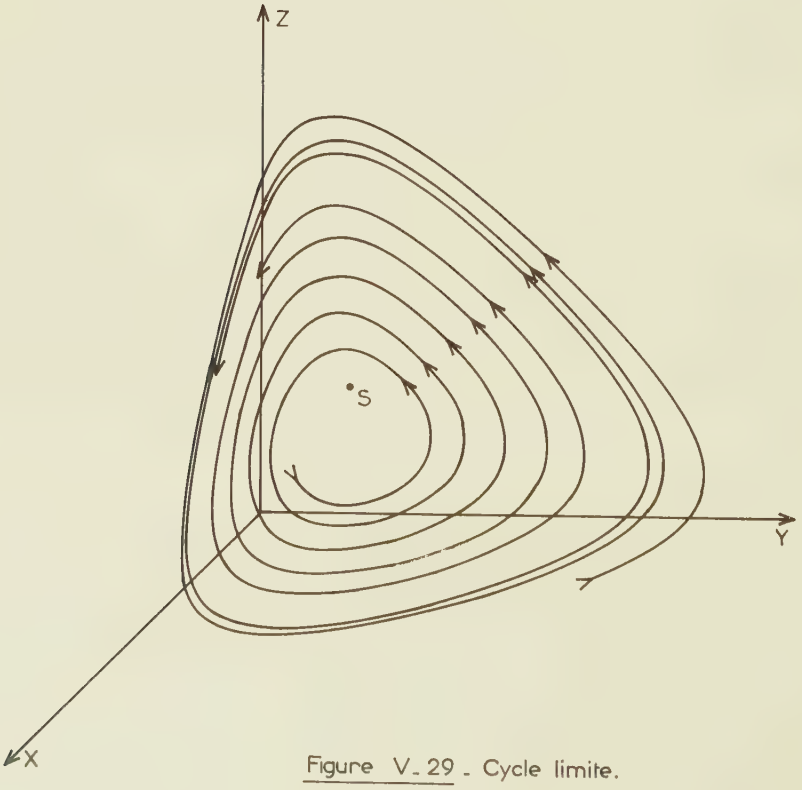


Figure V_29 _ Cycle limite.

$$X_e = 0.00025$$
$$Y_e = 0.025$$
$$Z_e = 0.05$$
$$\left(\frac{A}{B}\right)_e = 5.10^{-5}$$

pour $B_e = 0.5$
on a

$$A_e = 2,5.10^{-5}$$

Sur ces figures sont indiquées trois zones déterminées par le calcul. A l'équilibre, et pour des affinités faibles, le point stationnaire est un noeud stable (régression monotone). A partir d'une affinité de 1,85 environ, le point stationnaire devient un foyer stable (régression périodique). Enfin, au-delà de 4,1, le point stationnaire devient instable. On est alors dans le cas où il existe un mode normal réel négatif, et deux modes normaux complexes à partie réelle (tableau III, chap. III) positives. C'est dans ce domaine qu'apparait le cycle limite. La figure V-29 représente deux trajectoires dans l'espace à trois dimensions (X, Y, Z). Celle du centre se déroule vers le cycle, l'autre s'enroule sur lui.

On peut vérifier que quelle que soit la position initiale du système, le cycle est atteint.

Les figures V-30 à V-32 montrent, sur un même intervalle de temps, l'évolution du système à partir de trois états initiaux différents. On voit à quel point le comportement initial peut être différent. Pourtant, dans les trois cas, l'évolution dans le temps de X, Y et Z devient la même (fig. V-33), c'est-à-dire que dans l'espace des espèces chimiques le même cycle final est atteint (fig. V-29).

On peut voir sur ces diverses figures des perturbations dues aux fluctuations de concentration. En particulier, sur la figure V-33 qui représente l'oscillation limite, l'amplitude varie légèrement d'une période à l'autre. On a pu vérifier néanmoins que les fluctuations de période sont beaucoup plus faibles. L'influence des fluctuations peut être illustrée, comme pour le cycle de LOTKA-VOLTERRA, en examinant la trajectoire sur un grand nombre de périodes, lorsque le cycle est atteint. Les figures V-34 et 35 représentent la projection de cette trajectoire sur le plan (X, Y). Le niveau de fluctuation est le même que dans les figures V-23 et 24, respectivement. Le rapprochement est spectaculaire. La dispersion est beaucoup plus

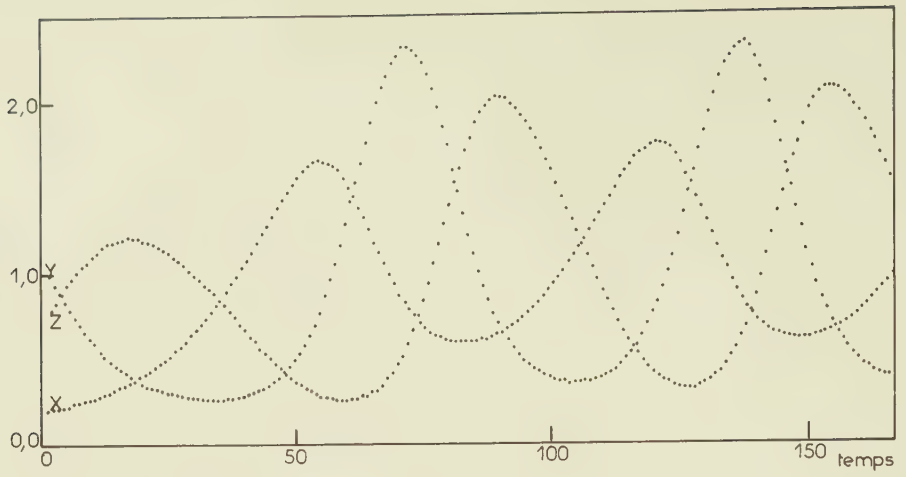


Figure V_30

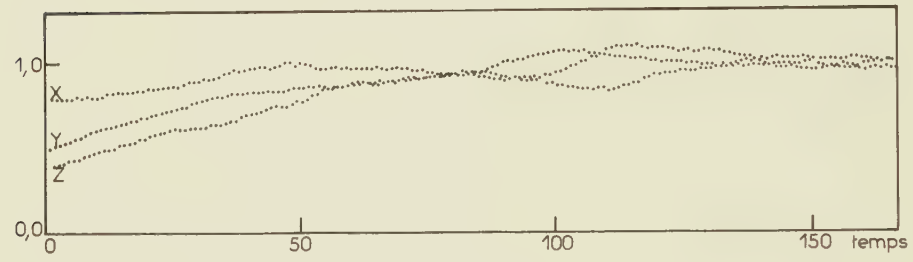


Figure V_31

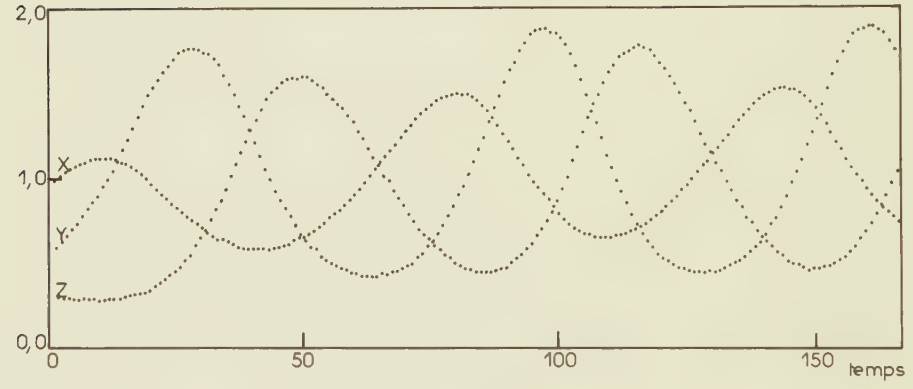


Figure V_32

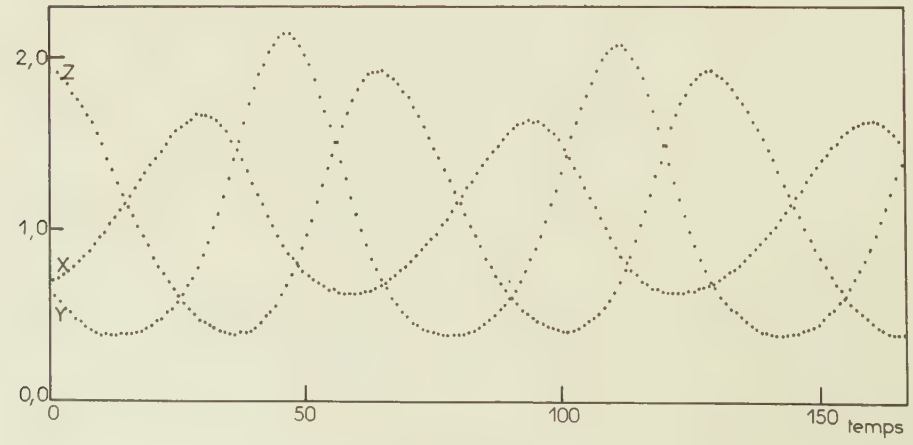


Figure V_33

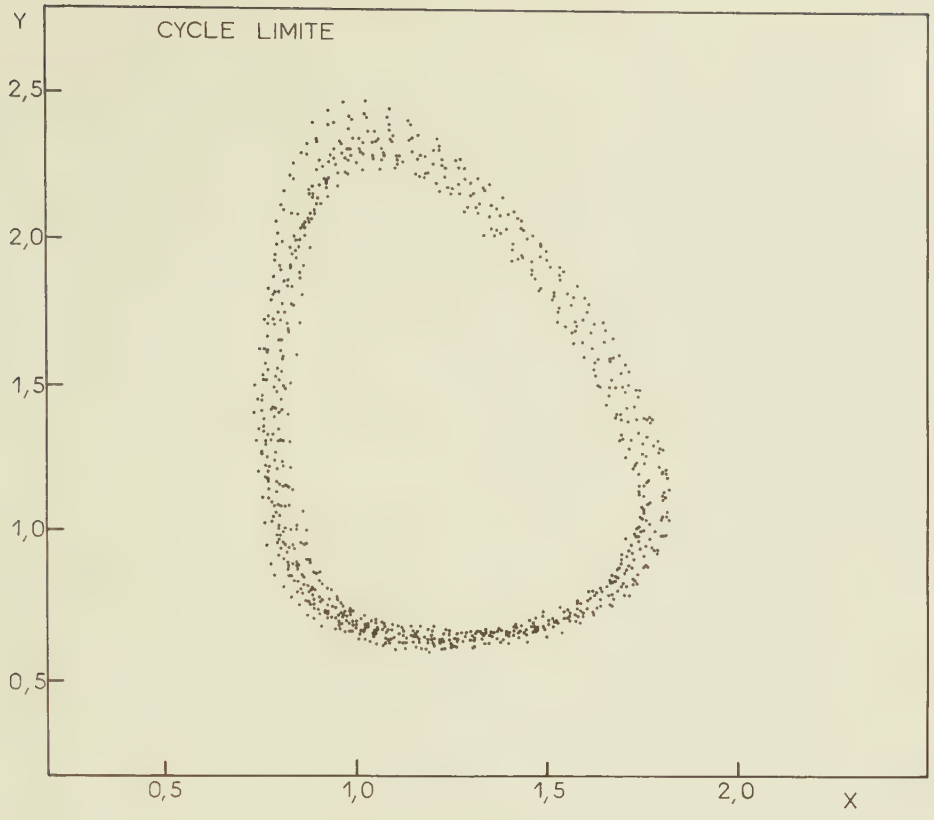


Figure V_34

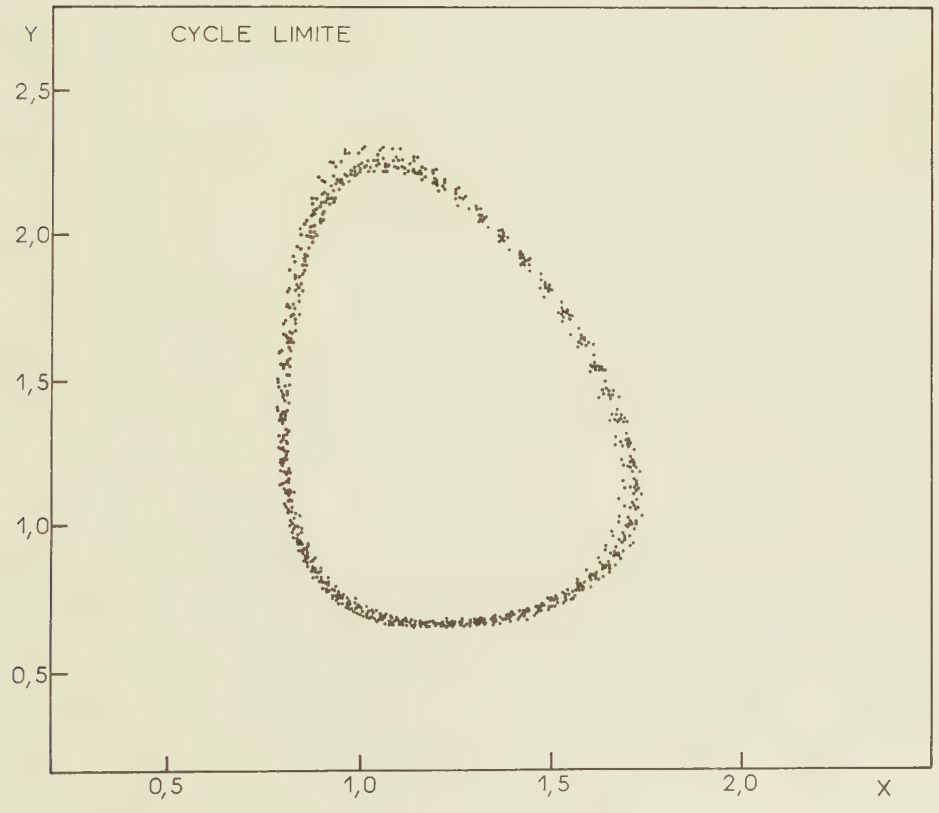


Figure V_35

faible dans le cas du cycle limite, car celui-ci est stable par rapport aux fluctuations, contrairement au cycle de LOTKA-VOLTERRA. Seule la méthode stochastique permet de faire cette comparaison.

Enfin, nous avons étudié le comportement du système lorsque la diffusion est prise en compte. Nous avons supposé jusqu'alors que le système restait homogène ; et en particulier que la contrainte imposée sur A était appliquée dans tout l'espace, ce qui revient à supposer que, la concentration de A étant fixée aux bornes, cette espèce diffusait de manière infiniment rapide.

Supposons à présent que A diffuse avec une vitesse finie. Pour des valeurs convenables des divers paramètres (contraintes, constantes de diffusion, etc.), on observe des ondes de concentrations se propageant en s'amortissant, des extrêmités du systèmes vers le centre. Chaque courbe de la figure V-37 montre pour une valeur donnée de t la distribution spatiale de X (dans une moitié du système, le phénomène étant symétrique par rapport au centre).

Ce phénomène peut être expliqué assez simplement. Nous avons vu que, toutes choses étant fixées, la position et la stabilité de l'état stationnaire est fonction de la contrainte A (fig. V-26 à 28). Mais on peut également montrer que la période et l'amplitude du cycle limite dépendent de A. La figure V-36 donne la variation de la période en fonction de A. Elle diminue lorsque A augmente. (De même, l'amplitude augmente avec A). Or, si la concentration de A n'est fixée qu'aux bornes du système, l'étape (1a) du schéma réactionnel entraînera une diminution de A au centre du système, et un état stationnaire comme celui de la figure V-25 s'établira. On voit alors que la fréquence de l'oscillation (fig. V-36) sera supérieure aux bornes du système, de même que son amplitude, alors qu'au centre du système, l'amplitude et la fréquence seront faibles. Il peut même arriver que la valeur de A au centre du système tombe au-dessous du seuil d'instabilité, entraînant la disparition de l'oscillation. Ceci suffit à expliquer le déplacement des ondes et leur amortissement.

Ce résultat est de même nature que celui obtenu récemment par HERSCHKOWITZ-KAUFMAN et NICOLIS (42), qui ont observé des ondes chimiques se propageant du centre vers les extrêmités, avec le modèle cité au début du chapitre III. Dans notre modèle, le sens de propagation aurait été inversé, si la période du cycle avait été une fonction croissante de A. Ce résultat peut être généralisé à tout cycle limite dont la période dépend d'une des contraintes.

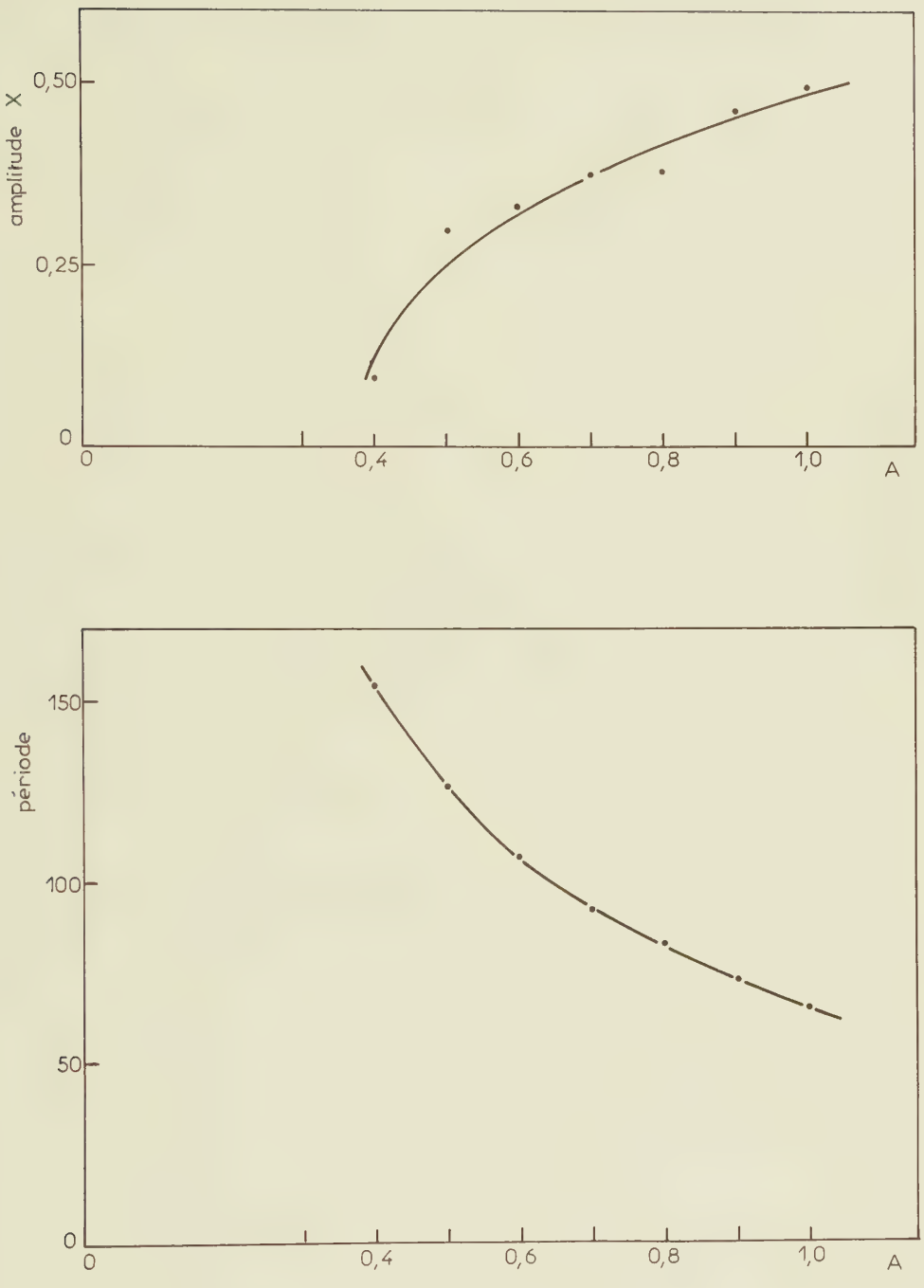

amplitude X
0,50
0,25
0
0
0,4
0,6
0,8
1,0
A
période
150
100
50
0
0
0,4
0,6
0,8
1,0
A

Figure V_36

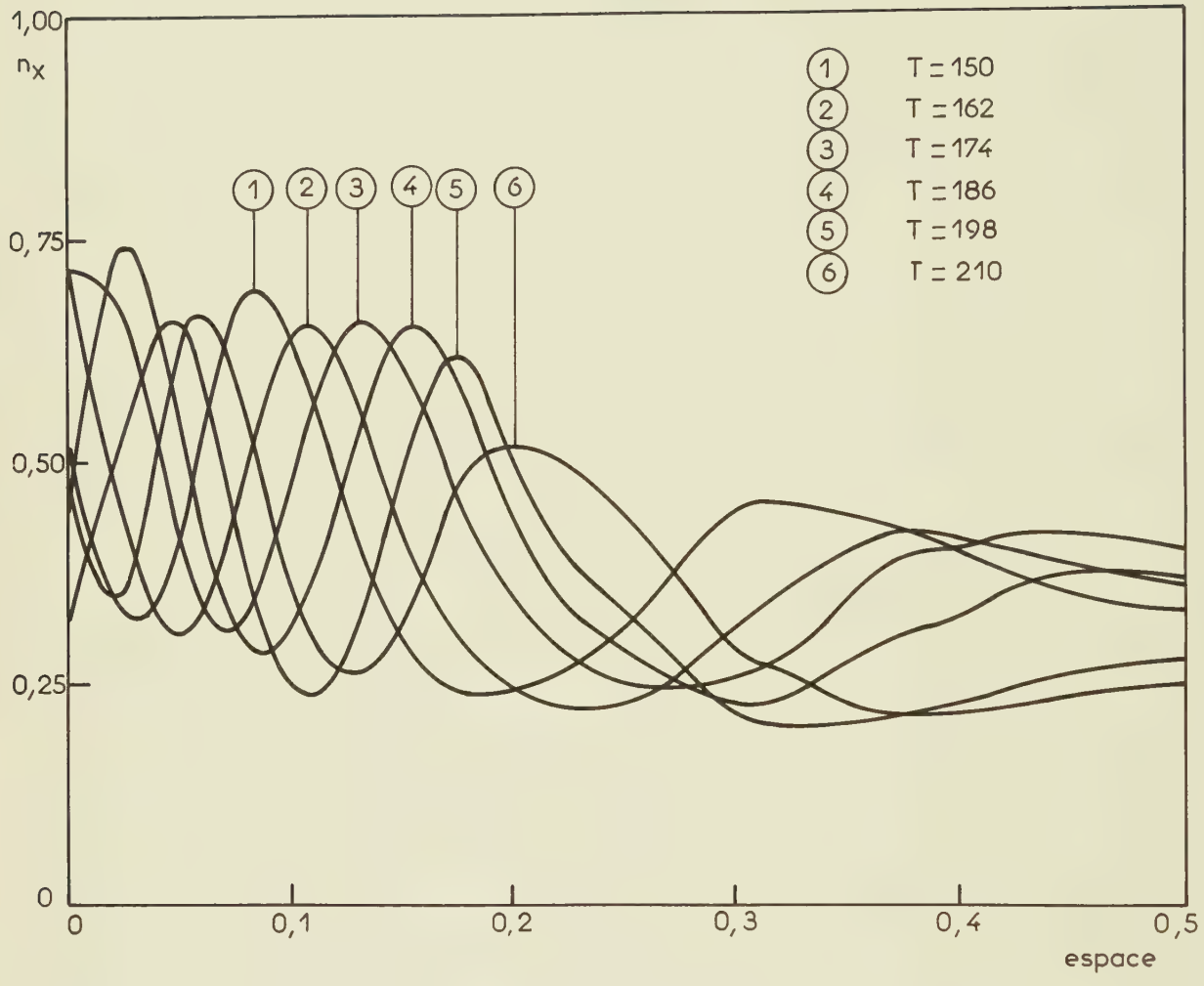

1,00
n_x
0,75
0,50
0,25
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
espace
1 T = 150
2 T = 162
3 T = 174
4 T = 186
5 T = 198
6 T = 210

Figure V_37

V - APPLICATION A L'ETUDE D'UN SYSTEME A ETATS STATIONNAIRES MULTIPLES

A titre d'application intégrant les évolutions temporelles et spatiales, et parce qu'il nous a permis une comparaison avec des résultats obtenus par des méthodes numériques, nous présentons ici l'exemple d'un système dissipatif dans lequel une structure spatiale s'établit, par suite de l'existence d'états stationnaires multiples.

Nous reprenons en effet un modèle étudié récemment par VIDAL (45, 46).

$$\begin{aligned} A &\rightleftarrows Y \\ B + Y &\rightleftarrows X + Y \\ 2X &\rightleftarrows D + X \\ X + Y &\rightleftarrows E \end{aligned}$$

Dans ce système, suivant la valeur de l'affinité globale, c'est-à-dire, par exemple de A, BD et E étant fixés, un ou plusieurs états stationnaires peuvent exister simultanément (voir réf. 4 chap. XVI). Dans ce cas, la position de l'état stationnaire est définie pour une courbe comme celle indiquée figure V-41. L'intersection de cette courbe avec une verticale donne le nombre et la position des états stationnaires. Si le constituant A est fixé aux bornes à la valeur (1) sur la figure, et diffuse dans le système avec une vitesse finie, sa concentration au centre du système pourra se stabiliser à la valeur (2), puisqu'il y sera consommé par la première étape du schéma réactionnel.

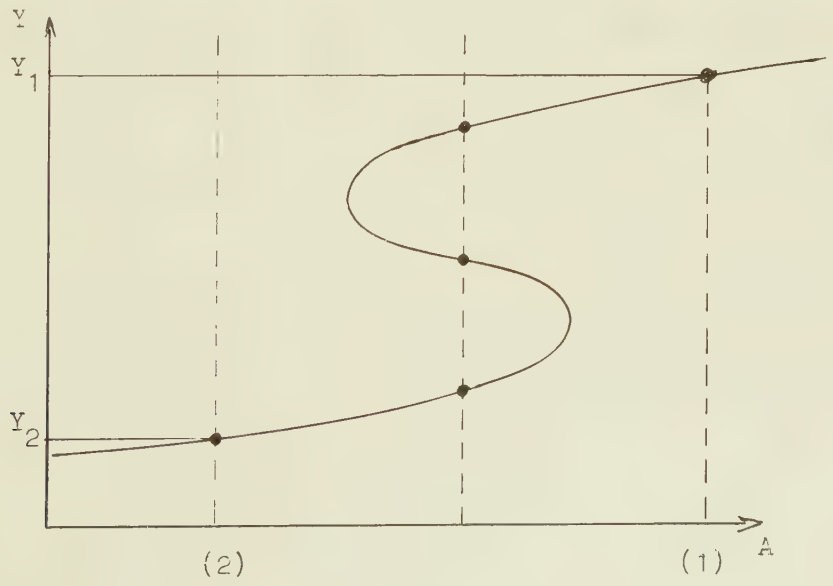
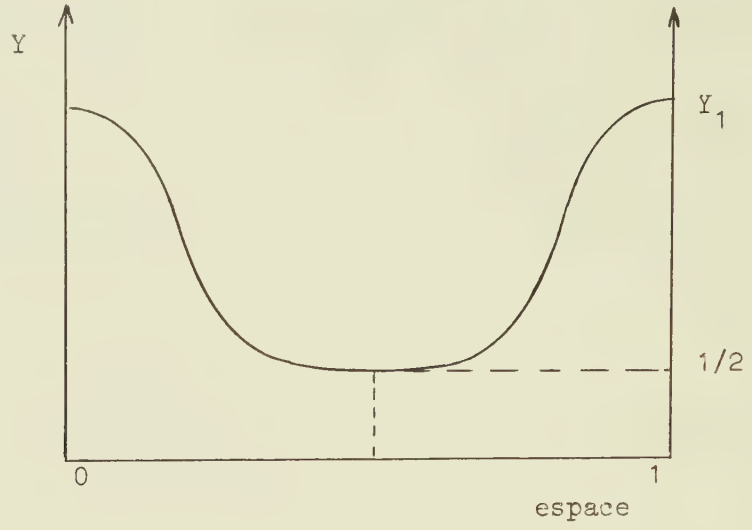


Figure V - 41

On comprend alors que la distribution de Y dans l'espace représente un véritalbe créneau (fig. V-42).



Il en est de même de l'espèce X.

Nous avons simulé ce système et comparé ainsi les résultats avec ceux obtenus par VIDAL, par une méthode numérique sur un calculateur beaucoup plus puissant que le nôtre*. Ils sont tout à fait concordants. La figure V-38 donne la distribution spatiale de X et Y pour diverses valeurs du temps. Comme état initial, on a pris la distribution stationnaire de A et des gradients constants pour X et Y. Grâce à la symétrie du problème, il suffit d'étudier une moitié du système (ici 51 boîtes).

Les figures V-39 et 40 donnent l'état stationnaire de X et Y pour deux simulations différentes. La première a été obtenue au moyen de 9.10^5 tirages, la seconde après 9.10^6 tirages (les poids des évènements étant réduits en conséquence). Le niveau des fluctuations est théoriquement 3 fois plus faible dans le second cas. Mais il est important de noter, qu'aux fluctuations près, les deux courbes se superposent. Il est donc possible d'obtenir un résultat tout à fait valable avec un nombre de tirages réduit et donc un temps de calcul réduit dans le même rapport. C'est là un des principaux avantages de la méthode stochastique par rapport aux méthodes numériques. La méthode numérique appliquée sur notre calculateur aurait nécessité un temps tout à fait inacceptable. La méthode stochastique utilisée sur un petit ordinateur est donc

---

* IBM 360/44 128 K_o ; méthode de Runge-Kutta.

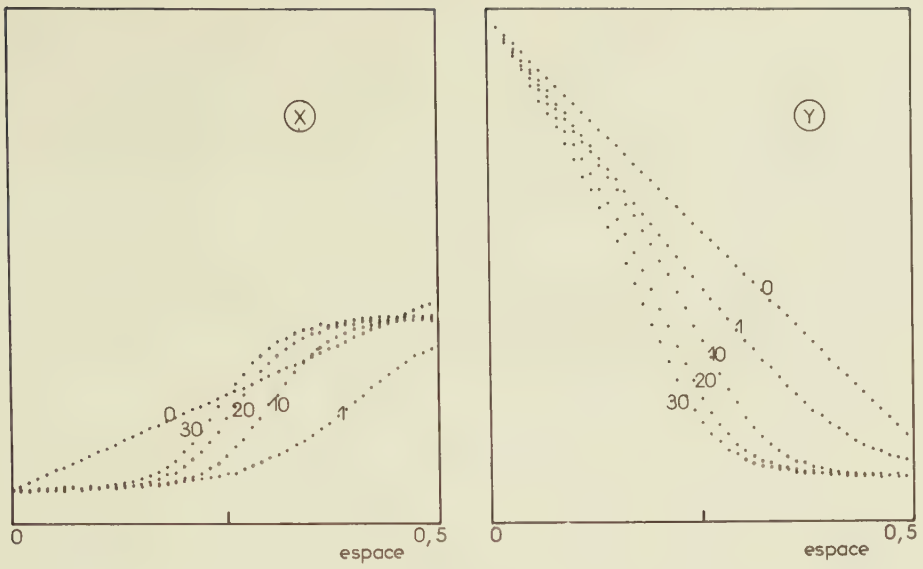


Figure V_38

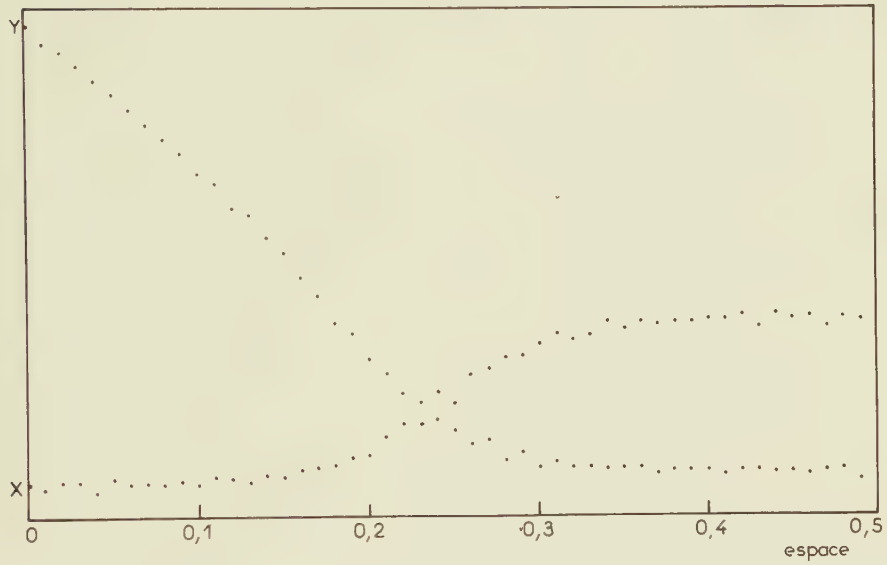


Figure V_39

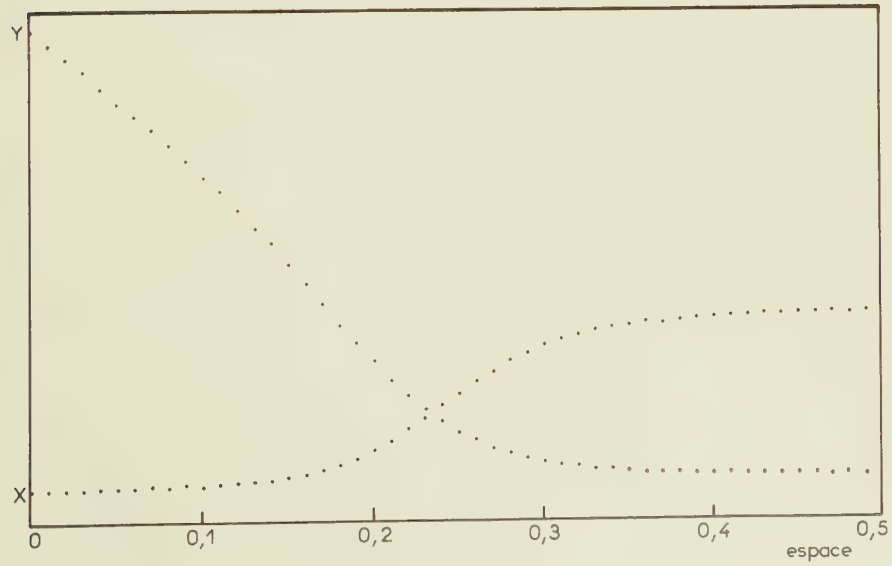


Figure V_40

tout à fait compétitive avec les méthodes numériques classiques nécessitant des machines beaucoup plus importantes, dont l'accès est difficile, au prix parfois d'un coût élevé.

Ainsi, ce modèle stochastique répond entièrement aux exigences posées au chapitre IV, afin de permettre l'étude des systèmes dissipatifs chimiques.

CONCLUSION

Ce travail a donc comporté deux volets. Dans la première partie, l'étude analytique des équations cinétiques a précisé dans quelles conditions des structures dissipatives chimiques peuvent, ou ne peuvent pas, s'établir, en liaison avec le schéma réactionnel envisagé et la loi cinétique adoptée. De nouveaux théorèmes ont été établis. Ils montrent que ces structures ne peuvent pas s'établir dans les systèmes les plus simples (deux étapes intermédiaires), si l'on s'en tient à des hypothèses physiques normales (étapes bimoléculaires) ; elles demeurent possibles dans les systèmes plus complexes, et semble-t-il, d'autant plus facilement que le système est plus complexe, rendant difficile une étude analytique.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté un programme de simulation des systèmes chimiques et montré ses applications. Notre objectif était double :

- nous donner un moyen, simple, efficace et peu coûteux, de résoudre les problèmes qui échappent à une approche analytique, dans le cadre précis de notre étude.

- rentabiliser l'effort de programmation accompli (le langage assembleur s'imposant), en évitant de réaliser pour nos besoins, un outil trop spécialisé qui serait abandonné, notre étude étant terminée.

Le premier objectif a été atteint, comme le montre les applications présentées.

Le second également, puisque le mode de description du système étudié permet d'aborder éventuellement l'étude de phénomènes divers.

La classe des problèmes que l'on peut formuler dans ce langage déborde en effet largement celle des seuls processus qui nous ont intéressé ici. Dans sa forme actuelle, ou moyennant quelques modifications, ce programme permet d'étudier la diffusion non-linéaire, la diffusion rotationnelle, ou d'aborder toute une série de processus stochastiques comme les marches aléatoires, les cinétiques

de chaînes de réactifs, etc., aussi bien que le comportement d'un réacteur chimique en régime continu.

Sans pour autant constituer un langage de simulation universel, comme ceux qui existent déjà, il s'en faut de beaucoup, ce programme est déjà capable de traiter efficacement toute une classe de problèmes au moyen d'un petit calculateur, d'un type très répandu dans l'industrie et les laboratoires de recherches. Son exploitation sera poursuivie.

Grâce à lui, nous avons pu étudier complètement un schéma réactionnel contenant trois espèces intermédiaires et ne faisant intervenir que des étapes mono et bimoléculaires conduisant à une structure dissipative temporelle (cycle limite) et à une structure spatiale non-stationnaire (ondes chimiques), ce qui est, nous semble-t-il, original.

Il a également permis d'illustrer de façon originale, le comportement d'un système chimique vis à vis des fluctuations de concentration. Il apporte à ce titre une possibilité nouvelle d'étude de la stabilité des systèmes chimiques.

APPENDICE A

Méthode des modes normaux

Nous cherchons des solutions particulières sous la forme

$$x_i = a_i \, e^{\omega t} \qquad |1|$$

pour le système d'équations différentielles

$$\dot{x}_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s x_j \qquad i = 1 \text{ à } n \qquad |2|$$

En reportant |1| dans |2|, il vient

$$a_i \, \omega \, e^{\omega t} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s a_j \, e^{\omega t} \qquad |3|$$

D'où le système d'équations linéaires

$$a_i \, \omega = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s a_j \qquad |4|$$

En posant

$$a_i = \delta_{ij} \, a_j \qquad |5|$$

(δ_{ij} symbole de KRONECKER), le système |4| s'écrit

$$\left(\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s - \delta_{ij} \, \omega\right) a_j = 0 \qquad |6|$$

Ce système admet des solutions autres que la solution triviale

$$a_j = 0 \qquad \forall \, j$$

si le déterminant de la matrice des coefficients est nulle, c'est-à-dire

$$\left|\left| \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s - \delta_{ij}\,\omega \right|\right| = 0 \qquad |7|$$

Ceci n'est autre que l'équation caractéristique qui permet de trouver les valeurs propres ω, de la matrice

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_s$$

APPENDICE B

Démonstration du théorème I

Nous partons du système d'équations différentielles défini au paragraphe IV-1 (ch. III)

$$\dot{X}_i = X_i^o + \sum_j q_{ij} X_j + \sum_{\substack{j,k \\ j>k}} q_{ijk} X_j X_k \qquad |1|$$

Soit un état stationnaire

$$X_i^s \quad ; \quad i = 1 \text{ à } n$$

Il est défini par l'équation suivante

$$0 = X_i^o + \sum_j q_{ij} X_j^s + \sum_{\substack{j,k \\ j>k}} q_{ijk} X_j^s X_k^s \qquad |2|$$

Les termes diagonaux de la matrice

$$\left(\frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_j}\right)_s$$

sont, d'après |1|,

$$\left(\frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}\right)_s = q_{ii} + \sum_{j \neq i} q_{iij} X_j^s + 2\, q_{iii} X_i^s \qquad |3|$$

Nous pouvons réécrire l'équation |2| en y faisant apparaître le membre de droite de |3|

$$0 = X_i^s \left(q_{ii} + \sum_{j \neq i} q_{iij} X_j^s + 2\, q_{iii} X_i^s\right) - q_{iii} X_i^{s2}$$

$$+ X_i^o + \sum_{j, j \neq i} q_{ij} X_j^s + \sum_{\substack{j,k \\ j \neq i \\ k \neq i}} q_{ijk} X_j^s X_k^s \qquad |4|$$

En rapprochant |3| et |4|, nous obtenons

$$X_i^s \left(\frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}\right)_s = - \left[X_i^o + \sum_{j, j \neq i} q_{ij} X_j + \sum_{\substack{j,k \\ j \neq i \\ k \neq i}} q_{ij} X_j X_k - q_{iii} X_i^{s2} \right] \qquad |5$$

On peut alors vérifier que le membre de droite de |5| est toujours négatif, car tous les termes entre crochet sont positifs.

- En effet X_i^o est positif, puisqu'il résulte des étapes du type $A \rightarrow X_i$ qui ont lieu à vitesse constante kA et qui ne peuvent contribuer qu'à l'augmentation de X_i.

- Les termes q_{ij}, $j \neq i$ sont également positifs. Ils sont dûs aux étapes du type

$X_j \rightarrow X_i$ j quelconque, différent de i

ou $X_j \rightarrow 2\, X_i$

ou encore $A + X_j \rightarrow 2\, X_i$ etc.

- Il en est de même des termes q_{ijk}, $j \neq i$, $k \neq i$. Ils rassemblent les contributions d'étapes comme

$X_j + X_k \rightarrow X_i$ ou $2\, X_i$ ou $X_i + X_l$

ou bien $2\, X_j \rightarrow X_i$ $j \neq i$

Toutes ces étapes forment X_i, mais ne le consomment pas.

Au contraire q_{iii} est négatif. Il provient des étapes du type

$2\, X_i \rightarrow X_j + X_k$ j et k quelconque

qui consomment obligatoirement X_i, même dans le cas

$2\, X_i \rightarrow X_i + X_j$

Nous avons ainsi démontré que quel que soit l'état stationnaire, l'inégalité

$$\left(\frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}\right)_s < 0$$

est vérifiée.

Dans l'exemple donné au paragraphe IV-1, ces termes s'écrivent

$$\left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right)_s = k_1 A - 2 k_{-1} - k_2 Y^s$$

$$\left(\frac{\partial \dot{Y}}{\partial Y}\right)_s = k_2 X^s - 2 k_{-2} Y^s - k_3$$

Ils peuvent se mettre sous la forme

$$\left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right)_s = - \frac{1}{X^s} (k_{-1} X^{s2} + k_{-2} Y^{s2})$$

$$\left(\frac{\partial \dot{Y}}{\partial Y}\right)_s = - \frac{1}{Y^s} (k_{-3} B + k_{-2} Y^{s2})$$

Remarque :

Ce résultat n'est pas valable si l'on envisage la possibilité d'étapes trimoléculaires.

Considérons le cas des étapes du type

$$2 X + Y \rightarrow \ldots$$

On peut avoir

$$2 X + Y \xrightarrow{k_1} 3 X$$

$$2 X + Y \xrightarrow{k_2} X + 2 Y$$

$$2 X + Y \xrightarrow{k_3} 3 X$$

Dans l'expression de $\dot{X}$, il y aura un terme du type $q X^2 Y$, avec

$$q = k_1 - k_2 - 2 k_3$$

Le signe de q n'est donc déterminé pour tout schéma réactionnel.

Or, si l'on reprend la démonstration précédente, en tenant compte d'une telle étape, on trouve que le coefficient q apparaît dans le membre de droite de l'équation |5|. Il n'est donc pas possible de conclure sur le signe de cette expression en toute généralité.

APPENDICE C

Points singuliers d'un système à deux variables

Rechercher les modes normaux d'un système d'équations différentielles linéaires, revient à exécuter, au moyen d'une transformation linéaire, un changement d'axes, au cours duquel le système

$$\begin{aligned} \dot{x} &= ax + by \\ \dot{y} &= cx + dy \end{aligned} \qquad |1|$$

exprimé au moyen des variables x et y, se transforme en un système nouveau, diagonalisé, de la forme

$$\begin{aligned} \dot{p} &= \alpha p \\ \dot{q} &= \beta q \end{aligned} \qquad |2|$$

p et q étant des combinaisons linéaires des variables x et y. α et β sont les modes normaux. Les axes dans lesquels le système prend la forme |2| sont les axes principaux du système. Les figures III-3 à III-6 du chapitre III sont représentées dans ces axes.

Nous allons voir sur quelques exemples simples comment cette méthode conduit à la connaissance des divers types de trajectoire, au voisinage d'un point singulier.

1 - racines réelles ($T^2 - 4\Delta > 0$; voir tableau I)

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\alpha p \\ \dot{q} &= -q \end{aligned} \qquad |3|$$

Nous avons

$$T = -(1 + \alpha)$$

$$\Delta = \alpha$$

$$T^2 - 4\Delta = (1 - \alpha)^2$$

Le système |3| admet les solutions suivantes

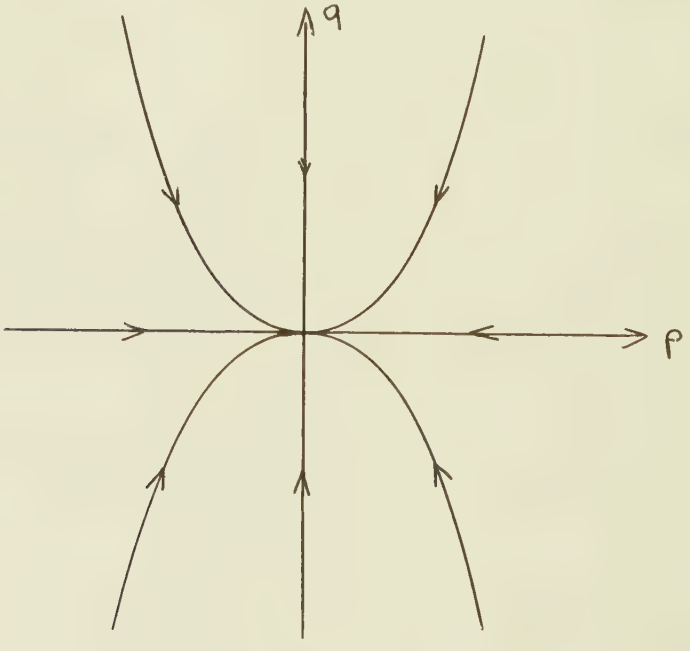
$$p = p_o\, e^{-\alpha t}$$

$$q = q_o\, e^{-t}$$

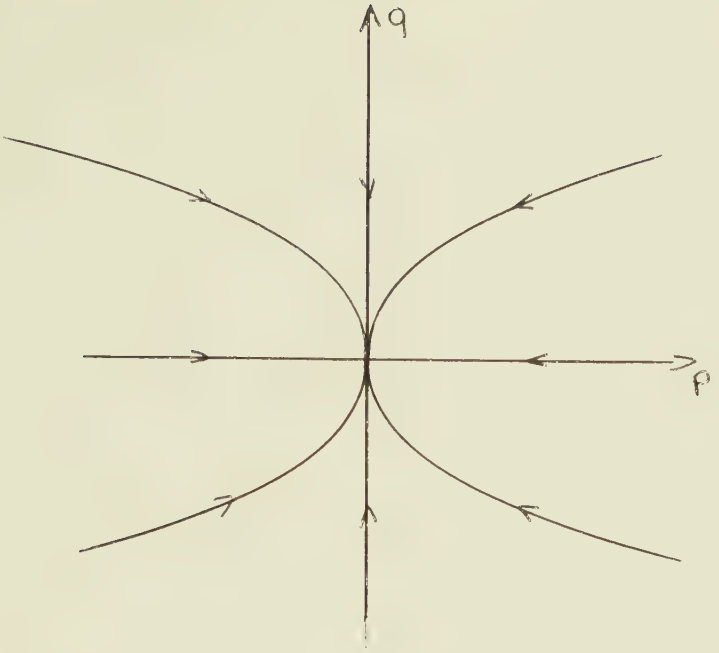
soit

$$\frac{p}{p^o} = \left(\frac{q}{q^o}\right)^{\alpha}$$

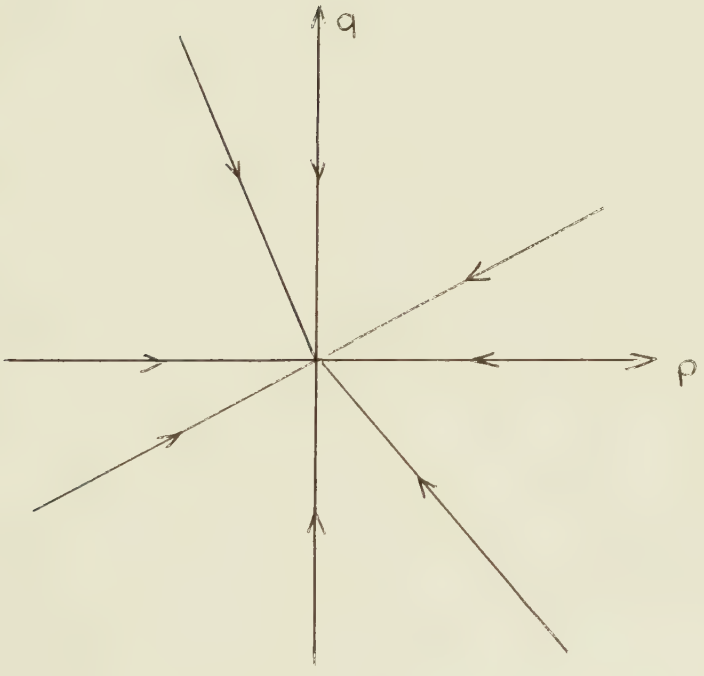
Pour α positif ($\Delta > 0$), le point singulier est un noeud. Suivant la valeur de α, trois cas de figure peuvent être envisagés.



Noeud stable ($\alpha < 1$)

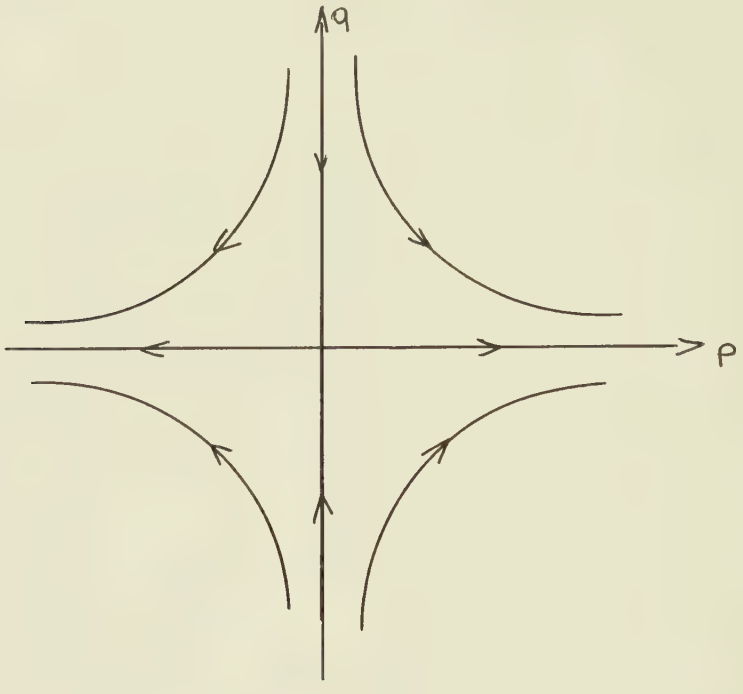


Noeud stable ($\alpha > 1$)



Noeud stable ($\alpha = 1$)

Si α est négatif ($\Delta < 0$), le point singulier est stable sur l'axe q, instable sur l'axe p. La figure obtenue est un col.



2 - racines complexes $(T^2 - 4\Delta < 0)$

Exemple :

$$\dot{x} = \beta x - \alpha y$$
$$\dot{y} = \alpha x + \beta y$$

Nous avons

$$T = 2\beta$$
$$\Delta = \beta^2 + \alpha^2$$
$$T^2 - 4\Delta = -4\alpha^2$$

Les valeurs propres sont

$$\beta \pm i\alpha$$

Le système diagonalisé est donc

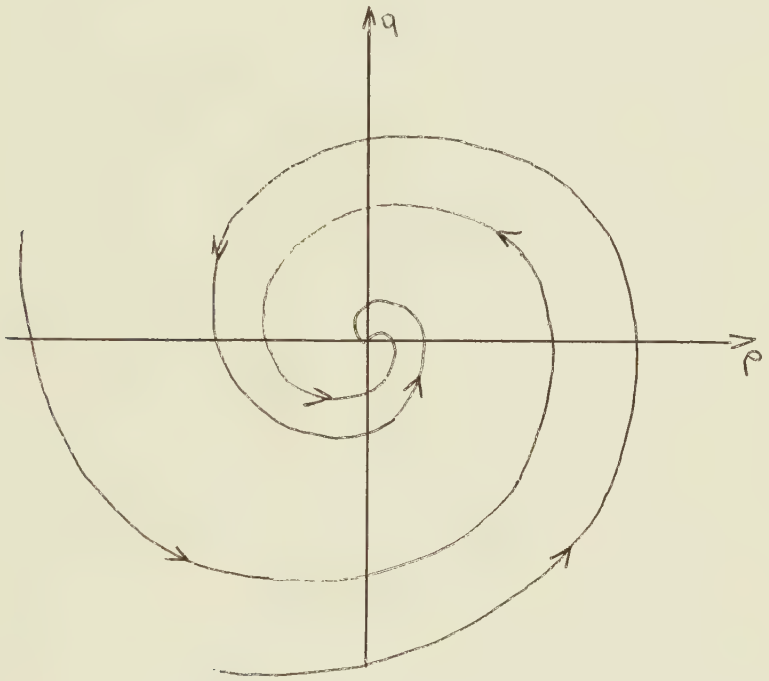
$$\dot{p} = (\beta + i\alpha)\, p$$
$$\dot{q} = (\beta - i\alpha)\, q$$

dont les solutions sont de la forme

$$p = \rho \cos (\alpha t + \phi)\, e^{\beta t}$$

$$q = \rho \sin (\alpha t + \phi)\, e^{\beta t}$$

La figure obtenue est un foyer, stable pour β négatif, instable dans le cas contraire.



Foyer stable ($\beta < 0$)

3 - racines imaginaires

Exemple :

$$\dot{x} = - \alpha y$$

$$\dot{y} = \alpha x$$

$T = 0$

$\Delta = \alpha^2$

Les modes normaux sont

$$\pm i \alpha$$

qui donnent le système diagonalisé

$$\dot{p} = i \alpha p$$

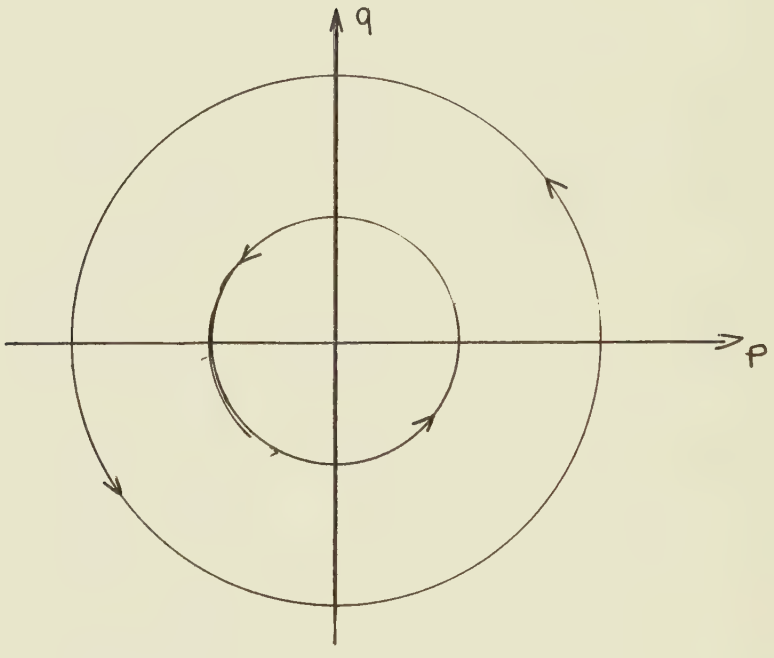
$$\dot{q} = - i \alpha q$$

dont les solutions sont de la forme

$$p = \rho \cos (\alpha t + \phi)$$

$$q = \rho \sin (\alpha t + \phi)$$

La figure obtenue est un centre



($\alpha > 0$)

Pour un centre, le terme T est nul, mais le fait que T soit nul ne suffit pas en toute rigueur à établir l'existence d'un centre (réf. 12).

APPENDICE D

Systèmes à trois espèces intermédiaires

Soit ω_1, ω_2, ω_3 les racines de l'équation séculaire |18| du paragraphe IV-4. Les relations entre les coefficients et les racines permettent d'écrire les égalités suivantes

$$T = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \qquad |1|$$

$$\delta = \omega_1 \omega_2 + \omega_2 \omega_3 + \omega_1 \omega_3 \qquad |2|$$

$$\Delta = \omega_1 \omega_2 \omega_3 \qquad |3|$$

$$T\delta - \Delta = (\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)(\omega_1 + \omega_3) \qquad |4|$$

Le critère |23| du paragraphe IV-4 permet de savoir si l'équation séculaire admet trois racines réelles ou une racine réelle et deux racines conjuguées complexes.

1 - Cas de deux racines complexes

Soit les racines

$$\omega_1, \omega_r \pm i\,\omega_i \qquad |5|$$

En explicitant les relations |1| à |4| au moyen de |5|, il vient

$$T = \omega_1 + 2\,\omega_r \qquad |6|$$

$$\delta = 2\,\omega_1\,\omega_r + \omega_r^2 + \omega_i^2 \qquad |7|$$

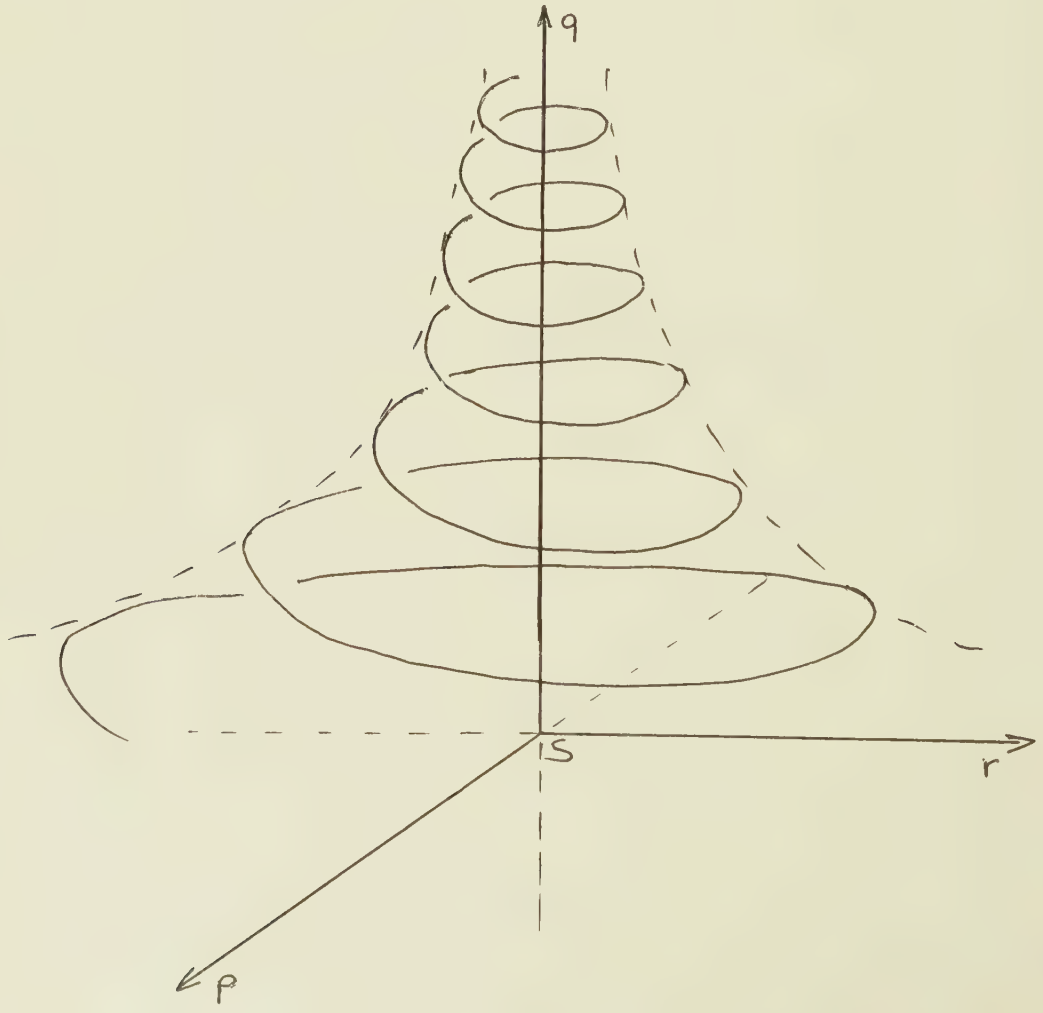
$$\Delta = \omega_1\,(\omega_r^2 + \omega_i^2) \qquad |8|$$

$$T\delta - \Delta = 2\,\omega_r\,|(\omega_r + \omega_1)^2 + \omega_i^2| \qquad |9|$$

On voit que les relations |8| et |9| donnent le signe de x_1 et x_r. De façon analogue à ce qui est fait dans l'appendice C, nous pouvons déduire la forme des trajectoires au voisinage du point stationnaire, rapportées aux axes principaux.

a - ω_1 et ω_r de signes contraires

Nous obtenons la trajectoire suivante qui peut être parcourue dans les deux sens.

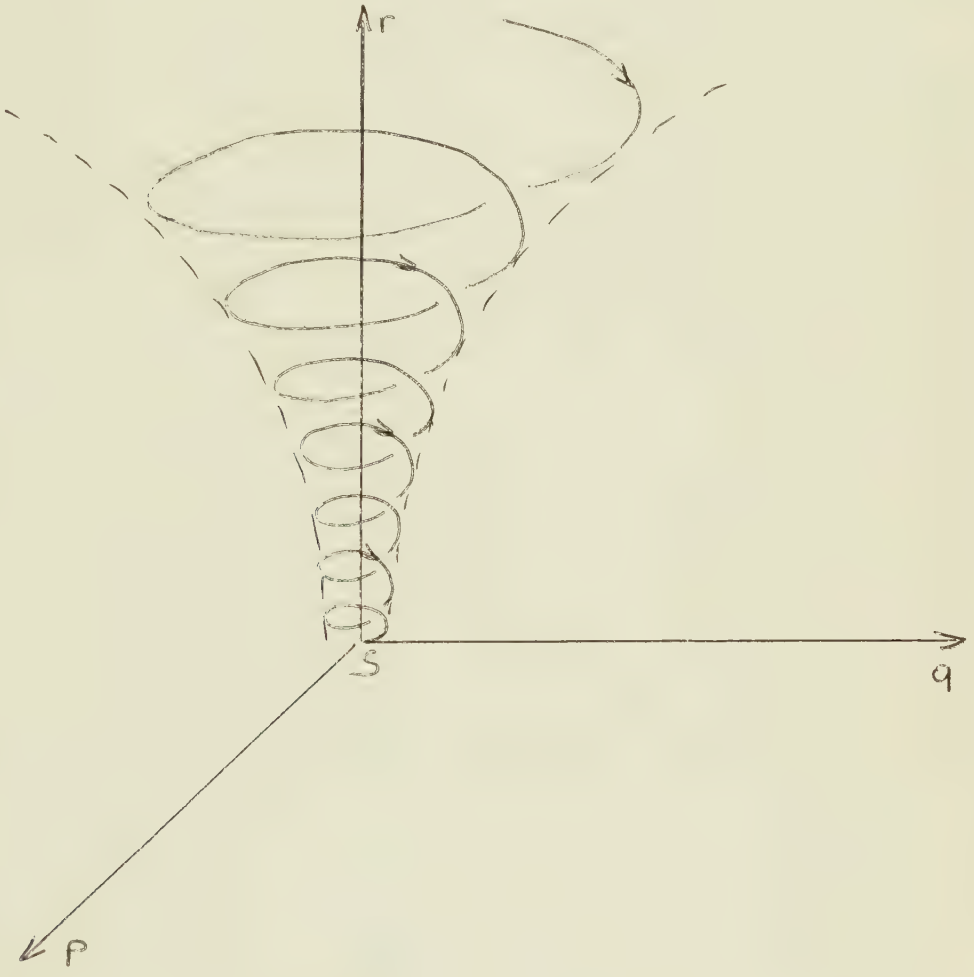


Pour ω_1 négatif et ω_r positif, les trajectoires se rapprochent du plan (p, r) tout en s'éloignant du point stationnaire. Dans le plan (p, r), il y a un foyer instable.

Pour ω_1 positif et ω_r négatif, les trajectoires sont décritent dans l'autre sens. Elles s'approchent de l'axe q en lui tournant autour.

b - ω_1 et ω_r, tous deux négatifs

Le point stationnaire est stable. La figure suivante représente une trajectoire.



2 - Cas de trois racines réelles

Les résultats groupés dans le tableau II peuvent être retrouvés facilement en raisonnant sur les divers signes possibles. Deux cas seulement nécessitent un calcul simple.

Par exemple, si les trois racines sont négatives, il est facile de voir sur les relations |1| à |4| que l'on doit avoir

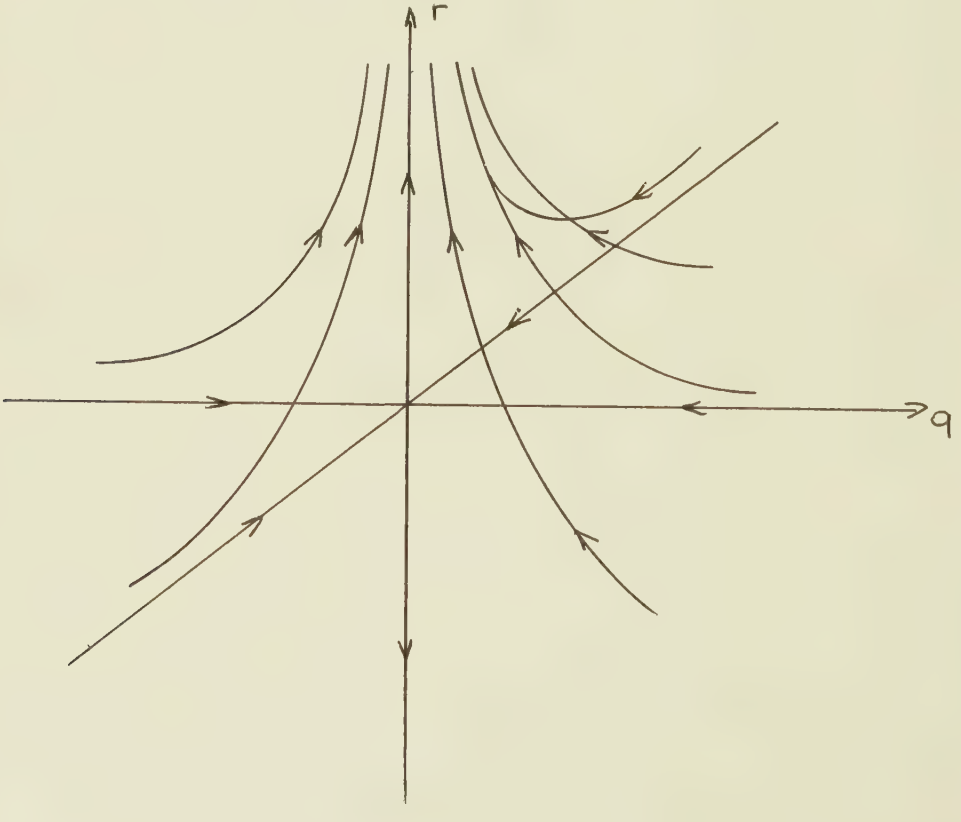
$$T < 0 \quad ; \quad \delta > 0 \quad ; \quad \Delta < 0 \quad ; \quad T\delta - \Delta < 0$$

et, qu'inversement, ces quatre inégalités permettent d'affirmer que les trois racines sont négatives (pourvu qu'on ait vérifié auparavant qu'elles étaient réelles). Nous ne discuterons pas davantage l'établissement du tableau II.

En revanche, nous pouvons donner l'allure des trajectoires dans les divers cas.

Lorsque les trois racines sont négatives, on obtient un noeud stable à trois dimensions. Toutes les trajectoires convergent vers le point stationnaire.

Lorsque deux seulement des racines sont négatives, on obtient ce que nous avons appelé le col II. Il peut être décrit brièvement en disant qu'il possède deux axes stables et un axe instable. Ceci est éclairé, du moins nous l'espérons, par la figure suivante.



Col II

Dans le demi-espace supérieur, toutes les trajectoires convergent en montant vers l'axe r (dans le demi-espace inférieur, elles convergent vers cet axe en descendant). Dans le plan (pq), il y a un noeud stable. Dans les plans (pr) et (qr) il y a un col.

Lorsque deux des racines sont positives, on obtient le col I. La figure est identique à celle du col II, mais les trajectoires sont parcourues dans l'autre sens. Le plan (pq) contient donc un noeud instable.

On voit donc que la seule connaissance des coefficients de l'équation séculaire permet de connaître la nature du point stationnaire.

APPENDICE E

Réponse d'un système à deux espèces à une perturbation inhomogène

La matrice |30| du paragraphe V,chIII,prend la forme suivante

$$\begin{vmatrix} a - \frac{Dx}{\lambda^2} & b \\ c & d - \frac{Dy}{\lambda^2} \end{vmatrix} \qquad |1|$$

La trace et le déterminant s'écrivent donc de la manière suivante

$$T_\lambda = T_\infty - \frac{Dx + Dy}{\lambda^2} \qquad |2|$$

$$\Delta_\lambda = \Delta_\infty - \frac{a\,Dx + d\,Dy}{\lambda^2} + \frac{Dx\,Dy}{\lambda^4} \qquad |3|$$

d'où $$T_\lambda^2 - 4\,\Delta_\lambda = T_\infty^2 - 4\,\Delta_\infty + 2(a-d)\,\frac{Dx-Dy}{\lambda^2} + \frac{(Dx-Dy)^2}{\lambda^4} \qquad |4|$$

T_∞ et Δ_∞ sont les valeurs obtenues pour λ infini, c'est-à-dire pour l'état homogène. Ce sont donc les termes définis en |20| du paragraphe IV-3.

Considérons alors un état homogène stable. Nous avons

$$T_\infty < 0 \quad ; \quad \Delta_\infty > 0$$

On voit alors que quel que soit λ, T_λ est négatif, Δ_λ est positif. L'état stationnaire est donc stable par rapport à toute perturbation inhomogène quelle que soit la longueur d'onde. (a et d sont négatifs en vertu du théorème I).

Il n'est donc pas possible dans ce système d'avoir un état stationnaire stable par rapport à une perturbation homogène et instable par rapport à une perturbation inhomogène.

Remarque : le terme $T_\lambda^2 - 4\,\Delta_\lambda$ commande par son signe le caractère monotone ou périodique de la régression. On voit dans |4| que $T_\lambda^2 - 4\,\Delta_\lambda$ et $T_\infty^2 - 4\,\Delta_\infty$

n'ont par forcément le même signe. Il est donc possible qu'une perturbation d'une longueur d'onde donnée régresse périodiquement, alors que, dans le même système, pour une autre longueur d'onde, la régression soit apériodique.

APPENDICE F

Réponse aux perturbations d'un système à trois espèces

La matrice |30| du paragraphe V, chIII prend ici la forme suivante

$$\begin{vmatrix} a - \frac{Dx}{\lambda^2} & b & c \\ d & e - \frac{Dy}{\lambda^2} & f \\ g & h & i - \frac{Dz}{\lambda^2} \end{vmatrix} \qquad |1|$$

avec a, e, i < 0

Nous exprimons, comme dans l'appendice E, les coefficients de l'équation séculaire |21| (§ IV-4) en fonction de la longueur d'onde de la perturbation.

$$T_\lambda = T_\infty - \frac{1}{\lambda^2}(Dx + Dy + Dz) \qquad |2|$$

$$\delta_\lambda = \delta_\infty - \frac{1}{\lambda^2}\left|e(Dx + Dz) + a(Dy + Dz) + i(Dx + Dy)\right| + \frac{1}{\lambda^4}(Dx\,Dy + Dy\,Dz + Dx\,Dz) \qquad |3|$$

$$\Delta_\lambda = \Delta_\infty - \frac{1}{\lambda^2}(\delta x\,Dx + \delta y\,Dy + \delta z\,Dz) + \frac{1}{\lambda^4}(i\,Dx\,Dy + e\,Dx\,Dz + a\,Dy\,Dz) - \frac{1}{\lambda^6}Dx\,Dy\,Dz \qquad |4|$$

δx, δy, δz sont les mineurs principaux de rang 2.

$$\begin{aligned} \delta x &= ei - hf \\ \delta y &= ai - eg \\ \delta z &= ae - bd \\ \delta\infty &= x + y + z \end{aligned} \qquad |5|$$

$$T_\lambda\ \delta_\lambda - \Delta_\lambda = T_\infty\ \delta_\infty - \Delta_\infty - \frac{1}{\lambda^2}\ |(Dx + Dy)(\delta z + iT\infty) + (Dx + Dz)(\delta y + eT\infty)$$
$$+ (Dy + Dz)(\delta x + aT)| + \frac{1}{\lambda^4}\ |a(Dx + Dy)(2\,Dx + Dy + Dz)$$
$$+ e(Dx + Dz)(Dx + 2Dy + Dz) + i(Dx + Dy)(Dx + Dy + 2Dz)|$$
$$- \frac{1}{\lambda^6}\ |(Dx + Dy + Dz)(Dx\ Dy + Dx\ Dz + Dy\ Dz) - Dx\ Dy\ Dz| \qquad |6|$$

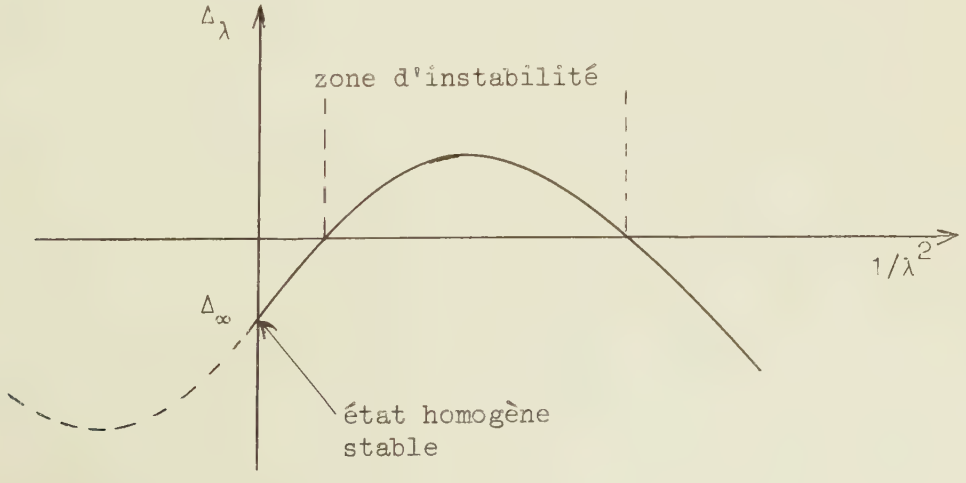
Considérons un état stationnaire stable par rapport à une perturbation homogène. Nous avons donc (voir tableau II)

$$T_\infty < 0\ ;\ \delta_\infty > 0\ ;\ \Delta_\infty < 0\ ;\ T_\infty\ \delta_\infty - \Delta_\infty < 0$$

On voit dans |2| et |3| que quel que soit λ, T_λ et δ_λ garderont le signe de T_∞ et δ_∞. Aucune instabilité ne peut donc venir de ces deux termes. En revanche, la situation est moins nette pour les autres termes. En effet, tous les termes de Δ_λ sont négatifs, sauf éventuellement le terme en $\frac{1}{\lambda^2}$ qui peut devenir positif si l'un des δx, δy, δz est négatif. Ceci n'est pas impossible pourvu que la relation suivante soit vérifiée

$$\delta = \delta x + \delta y + \delta z > 0$$

On peut donc imaginer que si, par exemple, δx est négatif et Dx suffisamment important par rapport à Dy et Dz, la variable de Δ_λ en fonction de $1/\lambda^2$ soit représentée par la figure suivante



Il en est de même du terme $T_\lambda \ \delta_\lambda - \Delta_\lambda$ dont tous les termes sont négatifs sauf éventuellement le terme en $\frac{1}{\lambda^2}$; car, si, par exemple, δx est négatif et Dy et Dz grands devant Dx, il est possible que ce terme soit positif.

On constate alors que dans les deux cas, il est nécessaire qu'un mineur principal de rang deux soit négatif, leur somme étant positive.

On constate également que les conditions qui favorisent le changement de signe d'un terme (Dx grand) défavorisent celui de l'autre terme (Dx petit dans le deuxième cas).

Enfin, on conçoit facilement que l'existence d'un mineur négatif est loin d'être suffisante. Il faut non seulement que le terme en $\frac{1}{\lambda^2}$ de Δ_λ ou $T_\lambda \ \delta_\lambda - \Delta_\lambda$ soit positif, mais encore qu'il le soit suffisamment pour que le maximum qui apparaît sur la figure précédente soit au-dessus de l'axe des abscisses, entraînant ainsi l'existence d'une zone de longueur d'onde dans laquelle une instabilité apparaît.

Au total, il semble extrêmement difficile de réaliser le cas de figure précédent, et par conséquent une instabilité briseuse de symétrie semble peu probable dans un tel système, bien que non impossible.

APPENDICE G

Représentation de la loi de FICK dans une méthode de différences - finies

La loi de FICK s'écrit

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \qquad |1|$$

Il nous faut évaluer le terme

$$\frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

lorsque la concentration est connue pour des intervalles finis d'espace.
Ceci peut être fait de la façon simple suivante

$$X(r+h) = X(r) + \left(\frac{\partial X}{\partial r}\right) h + \frac{1}{2} h^2 \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{6} h^3 \left(\frac{\partial^3 X}{\partial r^3}\right) + \frac{1}{24} h^4 \left(\frac{\partial^4 X}{\partial r^4}\right) + \ldots$$

de même

$$X(r-h) = X(r) - \left(\frac{\partial X}{\partial r}\right) h + \frac{1}{2} h^2 \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2}\right) - \frac{1}{6} h^3 \left(\frac{\partial^3 X}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{24} h^4 \frac{\partial^4 X}{\partial r^4}$$

h étant l'intervalle entre deux "boîtes".
En additionnant les deux équations précédentes, il vient

$$X(r+h) + X(r-h) = 2\,X(r) + h^2 \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{12} h^4 \left(\frac{\partial^4 X}{\partial r^4}\right) + \ldots$$

d'où

$$\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} = \frac{1}{h^2} \left(X(r+h) + X(r-h) - 2X(r)\right) - \frac{1}{12} h^2 \frac{\partial^4 X}{\partial r^4} + \ldots$$

Si l'écart entre deux boîtes est pris comme unité de longueur, on obtient bien le résultat donné au paragraphe III-2, ch. IV.

$$\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} = (X_{i+1} + X_{i-1} - 2\,X_i) + \varepsilon \qquad |2|$$

Si L boîtes représentent l'unité de longueur, nous avons

$$h = \frac{1}{L}$$

d'où

$$\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} = L^2\,(X_{i+1} + X_{i-1} - 2\,X_i) + \varepsilon \qquad |3|$$

L'équation |1| s'écrit donc

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = D\,L^2\,(X_{i+1} + X_{i-1} - 2\,X_i)$$

Or, d'après la relation |10| (§ III-2), nous avons

$$D\,L^2 = \frac{2\,w\,Tu}{N}$$

d'où

$$D = \frac{2\,w\,Tu}{N\,L^2}$$

Remarquons que les équations |2| et |3| ne donnent qu'une estimation approchée de la loi de FICK. Il est possible d'obtenir une meilleure description en considérant les concentrations de deux boîtes de part et d'autre de la boîte considérée, au moyen de la relation suivante

$$\frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2} = \frac{1}{12h^2}\,(16\,(X_{i+1} + X_{i-1}) - (X_{i+2} + X_{i-2}) - 30\,X_i) + \varepsilon(h^4)$$

BIBLIOGRAPHIE

1 - T.A. BAK - Advances in Chemical Physics III. Intersciences

2 - K. KUSTIN, D. SHEAR, D. KLEITMAN - J. Theor. Biol. (1965), 9, 186-212

3 - G. NICOLIS - Advances in Chemical Physics. XIX.

4 - P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE - Structure stabilité et fluctuations - Masson, Paris (1971).

5 - I. PRIGOGINE - Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles - Dunod, Paris (1968).

6 - R. HAASE - Thermodynamics of irreversible processes - Addison-Wesley (1965).

7 - DE GROOT - Thermodynamics of irreversible processes - North-Holland P.C. Amsterdam (1957).

8 - F.O. KOENIG, D.M. MOHILNER, F.H. HORNE - J. Am. Chem. Soc. 83, 1029 (1961).

9 - G.J. HOOYMAN, Proc. Natl. Acad. Sci. US 47, 1169 (1961).

10 - A.J. LOTKA - J. Am. Chem. Soc. 42, 1595 (1920).

11 - V. VOLTERRA - Théorie mathématique de la lutte pour la vie - Gauthier-Villars, Paris (1931).

12 - N. MINORSKY - Non-linear oscillations - Van Nostrand (1962).

13 - A.M. TURING - Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B 237, 37 (1952).

14 - B. HESS, A. BOITEUX - Am. Review Biochem. 40 (1971). p. 237.

15 - A.M. ZHABOTINSKY - Biofizika, 2, 306 (1964).

16 - A.M. ZHABOTINSKY - Russ. J. Phys. Chem. 42, 1649 (1968).

17 - H. BUSSE - J. Phys. Chem. 73, 750 (1969).

18 - M. HERSCHKOWITZ - C.R. Acad. Sci., 270, Ser. C, 1049, Paris (1970).

19 - I. PRIGOGINE, G. NICOLIS - J. Chem. Phys., 46, 9, 1967. p.3542.

20 - I. PRIGOGINE, R. LEFEVER - J. Chem. Phys., 48, 4, 1968.

21 - R. LEFEVER - Bull. Acad. Roy. Belg. 54, 712, 1968.

22 - R. LEFEVER - J. Chem. Phys., 49, 11, 1968.

23 - I. PRIGOGINE - Theor. Phys and Biol. Ed M. Marois - North-Holland (1969).

24 - I. PRIGOGINE - Report at the second inter. Conf. on theor. Phys. and Biol., Institut de la vie, Versailles, Juillet 1969).

25 - R. LEFEVER, G. NICOLIS, I. PRIGOGINE - J. Chem. Phys., 47, 3, 1967.p. 1045.

26 - I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, A. GOLDBETER, M. HERSCHKOWITZ, Nature, 223 p.913(1969).

27 - Thermodynamics, Variationnal Techniques and stability - R.J. DONELLY, R. HERMAN, I. PRIGOGINE - The University of Chicago Press (1965).

28 - S. CHANDRASEKHAR - Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability - Clarendon Press - Oxford (1961).

29 - A.M. ZHABOTINSKY - Nature 226, 535 (1970).

30 - A. LOTKA - J. Phys. Chem., 14, 271, (1910).

31 - H. DEGN - J. Chem. Educ., 49, 5, 302 (1972).

32 - L.J. SCHAAD - J. Am. Chem. Soc., 85, 3588 (1963) (voir aussi 34).

33 - P. LINDBLAD, H. DEGN - Act. Chem. Scand., 21, 3 (1967). p. 791.

34 - B. RABINOVITCH - J. Chem. Educ. 46, 5, 263 (1969).

35 - I.G. DARVEY, P.J. STAFF - J. Chem. Phys., 44, 990 (1966).

36 - I.G. DARVEY, B.W. NINHAM, P.J. STAFF - J. Chem. Phys., 45, 6 (1966).p.2145

37 - DE GROOT et MAZUR - Non-Equilibrium thermodynamics - Amsterdam, North-Holland Publ. (1962).

38 - G. NICOLIS, J. WALLENBORN, M.G. VELARDE - Physica 43 (1969) 263-276.

39 - L. ONSAGER - Phys. Rev. 37, 405 (1931).

40 - L. ONSAGER - Phys. Rev. 38, 2265 (1931).

41 - R.S. SCHECTER - The variational Method in Engeneering - Mc Graw-Hill Series in Chem. Eng. (1967).

42 - M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, G. NICOLIS - J. Chem. Phys., 56, 5, 1890 (1972).

43 - POINCARE - Oeuvres T.1 - Gauthier-Villars, Paris 1928.

44 - H.G. OTHNER, L.E. SCRIVEN - Ind. Eng. Chem., 8, 302, 1969.

45 - C. VIDAL - C.R. Acad. Sc., Paris 274, Ser. C, 1713 (1972).

46 - C. VIDAL - Communication privée.

47 - P. HANUSSE - C.R. Acad. Sc., Paris, 274, Ser. C, 1245 (1972).

48 - N. MINORSKY - The mathematics of physics and chemistry, p. 321 - H. MARGENAU et M. MURPHY - vol. II, Van Nostrand Comp.

Vu et approuvé
Bordeaux le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

Centre de Recherche Paul PASCAL
Service Reprographique
Domaine Universitaire
33405 TALENCE